

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

**Polímeros orgánicos conjugados: desde sistemas lineales a
redes orgánicas covalentes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alejandro de la Peña Ruigómez

Directores

**José Luis Segura Castedo
Félix Zamora Abanades**

Madrid, 2018

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA I**



TESIS DOCTORAL

**POLÍMEROS ORGÁNICOS CONJUGADOS:
DESDE SISTEMAS LINEALES A REDES
ORGÁNICAS COVALENTES**

Alejandro de la Peña Ruigómez

Madrid, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**





POLÍMEROS ORGÁNICOS CONJUGADOS: DESDE SISTEMAS LINEALES A REDES ORGÁNICAS COVALENTES

Directores:

Prof. Dr. José Luis Segura Castedo

Prof. Dr. Félix Zamora Abanades

MEMORIA que, para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS,

presenta

ALEJANDRO DE LA PEÑA RUIGÓMEZ

MADRID, 2017



D. José Luis Segura Castedo, Profesor Titular en el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y **D. Félix Zamora Abanades**, Profesor Titular en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria, titulada **“Polímeros orgánicos conjugados: desde sistemas lineales a redes orgánicas covalentes”**, ha sido realizada bajo su dirección en el grupo de **Nuevos materiales orgánicos heterocíclicos y macromoleculares** del Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y en el grupo de **Nanomateriales** del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, por el Licenciado en Química **D. Alejandro de la Peña Ruigómez**, y autorizan su presentación para ser calificada como Tesis Doctoral.

Y para que conste firman este certificado en Madrid a 10 de Mayo de 2017.

Fdo.: Prof. José Luis Segura

Fdo.: Prof. Félix Zamora Abanades

**"Emancipate yourselves from mental slavery.
None but ourselves can free our minds"**

Redemption Song
BOB MARLEY

Agradecimientos

El trabajo recogido en esta memoria ha supuesto varios años de mi vida, en los que he conocido a muchas personas con las que he compartido inolvidables momentos tanto en lo personal como en lo profesional y, que de una forma u otra, han contribuido a la consecución de esta etapa de mi vida. En estas líneas espero recoger a todas estas personas que me han acompañado durante la realización de esta Tesis. A todos y por adelantado, mi más sincero agradecimiento.

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Prof. José Luis Segura Castedo y el Prof. Félix Zamora Abanades. Quisiera agradecer a ambos la oportunidad de desarrollar este trabajo en sus grupos de investigación. Su colaboración conjunta, saber hacer, paciencia y dedicación han permitido finalmente llevar este trabajo a buen puerto. Así mismo, también quisiera agradecerles la posibilidad de obtener inicialmente financiación económica para la realización de esta Tesis, que aunque finalmente solo fue necesaria parcialmente por la concesión de una beca, me permitió iniciar mi andadura en el mundo de la investigación. En este sentido, también quisiera agradecer su ayuda y dedicación al Dr. Raúl Blanco, supervisando mi trabajo durante la realización del proyecto de fin de carrera y el primer año de Tesis, después de lo cual se le ha echado de menos en numerosas ocasiones.

El trabajo recogido en esta Memoria forma parte de proyectos de investigación financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (Referencia: CTQ2010-14982) y la Comunidad Autónoma de Madrid (Referencia: S2009/MAT-1467), y ha sido realizado gracias a la concesión de una beca predoctoral en el marco del programa "*Becas Complutense Predoctorales en España*" (Convocatoria 2010) otorgada por la Universidad Complutense de Madrid (UCM), a la cual agradezco la financiación recibida.

En primer lugar, quisiera expresar mi gratitud a los Profesores de la UCM Carlos Seoane Prado y Rafael Gómez Aspe por su ayuda y afectuosa conversación, así como a la Prof. M^a José Mancheño por sus inestimables contribuciones en la parte sintética de esta Tesis. En la Universidad Autónoma de Madrid, un especial agradecimiento al Dr. Rubén Mas, el cual me brindó mucho tiempo con absoluta dedicación y entrega como si fuera un director más de mi Tesis. A su vez, también a la Dra. Pilar Amo Ochoa, por su cariño y buen entendimiento de mis situaciones personales.

A la Profesora Mar Ramos de la Universidad Rey Juan Carlos y a la profesora M^a Consuelo Moreno Barahona de la Universidad Autónoma de Madrid a las cuales, como evaluadoras externas de esta Tesis, agradezco la celeridad con la que han realizado tan tediosa labor.

A los profesores Juan T. López Navarrete, Juan Casado y M. Carmen Ruiz Delgado, así como a la Dra. Rocío Ponce Ortiz, por su inestimable aportación con las medidas fotofísicas y de OFETs realizadas en los dos apartados del primer Capítulo.

Respecto al segundo Capítulo, mi agradecimiento a los profesores Massimiliano Cavallini, Silvia Milita, Otello Maria Roscioni, Daniel MasPOCH y a la Dra. María Luisa Ruiz-González, por sus medidas de LCW, difracción de rayos X, ink-jet printing, adsorción de gases y espectroscopia IR, respectivamente. Todos ellos han permitido mi estreno en el interesante campo de los COFs.

A todos los miembros del CAI de RMN de la Facultad de Ciencias Químicas, especialmente a Lola, Elena y Ángel, cuya eficiencia y disposición a ayudar es impresionante. A Lina y Olga, del CAI de Espectrometría de Masas de la Facultad de Ciencias Geológicas, siempre con una sonrisa dispuestas a medir de forma eficiente todas las muestras que os he llevado. A los técnicos del Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas, Laura y los dos Javis, con los que he compartido largas charlas, risas y unos cuantos cigarros en las escaleras de emergencia.

Agradecer igualmente al Dr. Florencio Moreno y otros miembros de su laboratorio, Tomás, Josué, César y Javi, siempre presentes cuando he necesitado alguien con quien desahogar las frustraciones y los cabreos.

A la gente de la Asociación Crisol, Juanillo, Paula, Lauri, Isato y un largo etcétera. Siempre me acogisteis con cariño.

A mis amigos y compañeros de carrera, Juanma y Pablo, con los que he compartido y sigo compartiendo nuestro vicio común por los juegos y las barbacoas.

A mis compañeros de laboratorio de la UCM: Rafa Juárez, Elena, Eduardo, Paula, Alberto y Jorge, con los que he compartido infinidad de buenos momentos tanto dentro como fuera del laboratorio. A las alumnas de último curso de la Licenciatura y Grado en Ciencias Químicas, Marta y Estefanía, a quienes tuve el placer de supervisar en sus trabajos de fin de carrera, os deseo lo mejor.

Por supuesto, a las personas con las que más he compartido y sufrido esta Tesis en la UCM: Marta, Teresa, Esther y Zulay. Hemos vivido muy buenos momentos con muchas risas, largas conversaciones y celebraciones, pero también algunos malos con disgustos, frustraciones y cabreos, sin embargo, ahí estábamos para apoyarnos mutuamente. Al final soy el último del grupo, pero todo llega, y ¡qué narices!, tendremos que irnos todos a celebrarlo al "Chiki Park", que no solo Marta tiene derecho a disfrutar como un niño.

Mi paso por la Universidad Autónoma de Madrid fue una etapa que siempre recordaré con mucho cariño. En la Facultad de Ciencias he conocido a mucha gente de la que siempre tendré un gran recuerdo, ya que para mí hemos sido una gran familia donde me he sentido muy querido y respetado. Por tanto, quisiera agradecer a todas esas personas que hicieron que el tiempo transcurrido allí fuera algo especial.

En primer lugar, a los técnicos del departamento de Química Inorgánica, Miguel Ángel e Ismael, dos fantásticas personas. Los buenos ratos, el cachondeo y las largas conversaciones compartidas hacen que os considere algo más que compañeros de trabajo, amigos.

A mis queridos compañeros, Marta, Carlos, Raquel, Gonzalo, Azin, Moha, Javi, Almudena y Romina, así como a David, Merche y Álvaro del departamento de Física. Todos habéis emprendido ya nuevas etapas en vuestras vidas. Desde luego os deseo lo mejor y siempre recordaré los buenos momentos vividos en el laboratorio aderezados con muchas risas y cachondeo.

A Khaled, hermano, aunque ya no estés en España te deseo lo mejor y espero volver a verte no muy tarde. A David, quien continúa con el trabajo y a quien tuve el privilegio de enseñar durante algunos meses. Te agradezco también toda la ayuda que me has prestado y tu buena disposición a ayudar. Te deseo un futuro brillante.

Tampoco me olvido de ti Rodrigo, que aunque sé que te va muy bien en la UCM, para mí siempre formarás parte del grupo de compis de la UAM. Quiero agradecerte tu alegría, compañerismo y disposición a echarme un cable cuando lo he necesitado.

A Marcello, con quien compartí unos meses muy gratos en el laboratorio. Eres un cachondo y una gran persona.

Finalmente, una mención especial para mis amigas y compis de fatigas, Cris, Isadora y Virginia. Cris, mi amiga de la carrera y de la Tesis, muchas gracias por todas tus enseñanzas de AFM, todo lo que sé en este campo es gracias a ti. Isadora, gracias por tu ayuda con los COFs y para desenvolverme en el laboratorio de la UAM, así como por recibirme tan cordialmente incluso aunque no me conocieras previamente. A ti Virginia, te digo lo mismo que a Isadora, aunque no nos conociéramos te agradezco tu amistad, simpatía y tus buenos consejos. Las tres sois muy especiales para mí y os deseo lo mejor, ¡os quiero!. Tampoco me quiero olvidar de Arturo, marido de Cris, eres un tío fantástico, una gran persona y me has demostrado lo increíbles que pueden llegar a ser las personas aunque no las conozcas de mucho tiempo, ¡un abrazo!.

Creo que en estos agradecimientos no me he olvidado de nadie, sin embargo, son tantas las personas a las que tengo que agradecer que pudiera ser que lo hubiera hecho. Mis disculpas por adelantado.

Por último, quisiera dedicar esta Tesis a mi hermana y a mis padres por su apoyo diario e incondicional, por intentar comprenderme en todo momento y por aguantar mis cabreos y frustraciones. Sin vosotros esto no hubiera sido posible. ¡OS QUIERO!

También quiero dedicársela a mi abuela Mina y a mi tío Siso, dos personas a las que quiero y querré siempre, que aunque ya hace mucho tiempo que no están conmigo, siempre estarán presentes en mi mente y en mi corazón. ¡OS QUIERO Y OS ECHO MUCHO DE MENOS!.

Finalmente, una dedicatoria especial para Bea, mi amiga, mi compañera, mi novia, en dos palabras, mi mujer. Después de más de 14 años juntos, quizás eres tu quien más ha sufrido y compartido tanto los buenos como los malos momentos de esta Tesis, así como muchos otros de mi vida. Siempre has estado ahí, apoyándome para lo que fuera y no me imagino mi futura vida sin ti. ¡TE QUIERO MUCHO!.

Abreviaturas y acrónimos empleados en esta Tesis

En la presente Tesis Doctoral se ha seguido la siguiente notación para las referencias: *Título de la revista.*, **Año**, *volumen*, página inicial-página final. Además, se han utilizado las abreviaturas y acrónimos indicados a continuación:

A	Aceptor
AFM	Microscopía de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
AQ	9,10-Antraquinona
ATR	Espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BLA	Alternancia de longitudes de enlace (<i>Bond Length Alternation</i>)
BHJ	Heterounión en masa (<i>Bulk heterojunction</i>)
CVD	Deposición química en fase de vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
D	Dador
DCM	Diclorometano
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Functional Density Theory</i>)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EDOT	3,4-Etilendioxitiofeno
EDTT	3,4-Etilenditiatiofeno
EM	Espectrometría de masas

SCE	Electrodo saturado de calomelanos (<i>Saturated calomel electrode</i>)
Fc	Ferroceno
FDTs	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorodeciltrietoxisilano
FET	Transistor de efecto campo (<i>Field Effect Transistor</i>)
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HMDS	Hexametildisilazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
IE	Impacto electrónico
ITO	Oxido de indio y estaño (<i>Indium Tin Oxide</i>)
LED	Diodo emisor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía
M _n	Peso molecular promedio en número
M _w	Peso molecular promedio en peso
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
NDI	Naftalenodiimida
OFET	Transistor orgánico de efecto campo (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (<i>Organic Light Emmitting Diode</i>)
OPV	Fotovoltaica orgánica (<i>Organic Photovoltaic</i>)
OSC	Célula solar orgánica (<i>Organic Solar Cell</i>)

OTS	Tricloro(octadecil)silano
OTS8	Octiltriclorosilano
PBC	Condiciones de contorno periódicas (<i>Periodic boundary conditions</i>)
PCBM	Éster metílico del ácido fenil C ₆₁ butírico
PDI	Perilenodiimida
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PEDTT	Poli(3,4-etilenditiatiofeno)
P.f.	Punto de fusión
PIA	Espectroscopia de absorción fotoinducida (<i>Photo-induced absorption spectroscopy</i>)
POM	Microscopía óptica de polarización (<i>Polarized optical microscopy</i>)
PPE	Poli(<i>p</i> -fenilenetileno)
PPP	Poli(<i>p</i> -fenileno)
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)
PSC	Célula solar polimérica (<i>Polymer solar cell</i>)
PSS	Poliestirenosulfonato
PT	Politiofeno
RHE	Electrodo de referencia reversible de hidrógeno (<i>Reversible hydrogen electrode</i>)
RMN	Resonancia magnética nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TBAHFP	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TCAQ	11,11,12,12-Tetraciano-9,10- antraquinodimetano

TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TTF	Tetratiafulvaleno
TVS	Desplazamiento del potencial umbral (<i>Threshold Voltage Shift</i>)
UV-Vis	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X Ray Diffraction</i>)

En esta memoria se emplean también algunos anglicismos como "*bandgap*", "*drop casting*", "*dip coating*", "*spin coating*" o "*annealing*", entre otros, usados ampliamente en Química Orgánica y de Materiales.

ÍNDICE

Introducción.....	7
Capítulo I: <i>Polímeros basados en politiofeno</i>	
I.1 Antecedentes.....	17
I.1.1 Introducción.....	19
I.1.1.1 Derivados de politiofeno (PTs).....	19
I.1.2. Polímeros conjugados dador-aceptor de tipo "cable doble".....	22
I.1.2.1 Propiedades fotofísicas y electroquímicas de polímeros conjugados dador-aceptor de tipo "cable doble" con distintos grupos aceptores orgánicos.....	23
I.1.2.1.1 Polímeros de "cable doble" con tetracianoantraquinodimetano (TCAQ).....	23
I.1.2.1.2 Polímeros de "cable doble" con antraquinona (AQ).....	27
I.1.2.1.3 Polímeros de "cable doble" con perilenbisimida.....	31
I.1.2.1.4 Polímeros de "cable doble" con otros grupos aceptores.....	37
I.1.3. Polímeros conjugados de tipo D-π-A.....	39
I.1.3.1 Transistores de efecto campo (FETs).....	40
I.1.3.1.1 Estructura, funcionamiento y modo de operación.....	40
I.1.3.1.2. Arquitecturas de los dispositivos.....	43
I.1.3.2 Polímeros conjugados de tipo D- π -A para OFETs.....	44
I.1.3.2.1 Polímeros conjugados unidimensionales de tipo D- π -A para OFETs.....	47
I.2 Objetivos.....	81
I.3 Apartado A: Polímeros de "cable doble" basados en politiofeno.....	85
I.3.1 Discusión de resultados.....	87
I.3.1.1 Síntesis de copolímeros PEX y PEX-AQ.....	90
I.3.1.1.1 Síntesis de comonomeros basados en fenileno, fluoreno y dietinil-1,4-fenileno.....	91
I.3.1.1.2 Síntesis de comonomeros basados en EDOT.....	93
I.3.1.1.3 Síntesis de los copolímeros dador-aceptor basados en EDOT mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Paladio.....	96
I.3.1.2 Propiedades electrónicas de absorción.....	105
I.3.1.2.1 Espectroscopia UV-Vis de los copolímeros PEX vs. PEX-AQ.....	105

I.3.1.2.2 Promoción de la transformación orden-desorden en los copolímeros basados en fenileno PEB y PEB-AQ por tratamiento con ultrasonidos, cambios de temperatura y efecto de los disolventes.....	109
I.3.1.3 Caracterización electroquímica.....	112
I.3.1.4 Cálculos teóricos mediante DFT.....	114
I.3.1.4.1 Estudio de las propiedades termocrómicas de PEB y PEB-AQ mediante cálculos DFT.....	114
I.3.1.4.2 Estructura electrónica mediante cálculos DFT: Orbitales Frontera.....	115
I.3.1.5 Análisis de la morfología de las películas mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM)	118
I.3.1.6 Espectroscopia de fluorescencia.....	119
I.3.1.7 Espectros de absorción transitoria triplete-triplete.....	120
I.3.2 Parte experimental.....	123
I.3.2.1 Apéndice A: Materiales e Instrumentación utilizada.....	125
I.3.2.2 Apéndice B: Parte experimental	129
I.3.2.2.1 Síntesis de copolímeros PEX y PEX-AQ.....	129
I.3.2.2.1.1 Síntesis de comonómeros basados en fenileno, fluoreno y dietinil-1,4-fenileno.....	129
I.3.2.2.1.2 Síntesis de comonómeros basados en EDOT.....	133
I.3.2.2.1.3 Síntesis de copolímeros dador-aceptor basados en EDOT mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Paladio.....	140
I.4 Apartado B: <i>Polímeros D-π-A basados en politiofeno</i>.....	145
I.4.1 Discusión de resultados.....	147
I.4.1.1 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.....	152
I.4.1.1.1 Síntesis NAI-1T-Br ₂	152
I.4.1.1.1.1 Síntesis del anhídrido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico.....	154
I.4.1.1.1.2 Síntesis de 4,5-diamino- <i>N</i> -2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida....	155
I.4.1.1.1.3 Síntesis de NAI-1T-Br ₂	158
I.4.1.1.2 Síntesis de [2,2'-bitiofen]-5-iltrimetilstannano.....	159
I.4.1.1.3 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.....	160
I.4.1.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.....	165
I.4.1.2.1 Síntesis NDI-1T-Br ₂	165
I.4.1.2.1.1 Síntesis de <i>N</i> -(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida	166
I.4.1.2.1.2 Síntesis de 3,4-diaminotiofeno.....	166

I.4.1.2.1.3 Síntesis de NDI-1T-Br ₂	167
I.4.1.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.....	169
I.4.1.3 Optimización de la geometría mediante DFT.....	174
I.4.1.4 Espectroscopia UV-vis y fluorescencia.....	181
I.4.1.5 Caracterización electroquímica.....	188
I.4.1.6 Espectroscopia FT-Raman.....	194
I.4.1.7 Fabricación y caracterización de OFETs.....	197
I.4.1.7.1 Difracción de Rayos X de gran ángulo de las películas de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.....	198
I.4.1.7.2 Análisis de la morfología de las películas de NAI-3T y NAI-5T mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	200
I.4.1.7.3 Caracterización de los transistores de efecto campo de NAI-3T y NAI-5T....	200
I.4.2 Parte experimental.....	203
I.4.2.1 Apéndice C: Materiales e Instrumentación utilizada.....	205
I.4.2.2 Apéndice D: Parte experimental.....	209
I.4.2.2.1 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.....	209
I.4.2.2.1.1 Síntesis NAI-1T-Br ₂	209
I.4.2.2.1.1.1 Síntesis del anhídrido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico.....	209
I.4.2.2.1.1.2 Síntesis de 4,5-diamino-N-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida.....	211
I.4.2.2.1.1.3 Síntesis de NAI-1T-Br ₂	217
I.4.2.2.1.2 Síntesis de [2,2'-bitiofen]-5-iltrimetilstannano.....	218
I.4.2.2.1.3 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.....	218
I.4.2.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.....	220
I.4.2.2.2.1 Síntesis NDI-1T-Br ₂	220
I.4.2.2.2.1.1 Síntesis de N-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida.....	220
I.4.2.2.2.1.2 Síntesis de 3,4-diaminotiofeno.....	221
I.4.2.2.2.1.3 Síntesis de NDI-1T-Br ₂	222
I.4.2.2.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.....	224
I.5 Conclusiones.....	229
Capítulo II: COFs basados en enlaces imina	
II.1 Antecedentes.....	237
II.1.1 Introducción. Conceptos básicos.....	239

II.1.2 Síntesis de COFs basados en enlaces imina	244
II.1.2.1 Condiciones de reacción solvotermales	247
II.1.2.2 Procedimientos sintéticos realizados a temperatura ambiente y en ausencia de condiciones solvotermales	254
II.1.2.2.1 Procedimientos sintéticos a temperatura ambiente en disolución	254
II.1.2.3 Hacia polímeros 2D basados en COFs	254
II.1.2.4 Modificación postsintética de COFs basados en enlace imina	259
II.1.2.4.1 Interconversión de grupos funcionales mediante modificación postsintética	259
II.1.2.4.2 Iones metálicos y complejos incorporados en COFs	261
II.1.3. Potenciales aplicaciones de COFs basados en enlaces imina	262
II.1.3.1 Almacenamiento de gases	262
II.1.3.2 Adsorción de grandes moléculas	268
II.1.3.3 Sensores	269
II.1.3.4 Derivados COF basados en enlaces imina como catalizadores	270
II.1.3.4.1 Catalizador heterogéneo	271
II.1.3.4.2 Fotocatalizador	275
II.1.3.4.3 Electrocatalizador	277
II.1.3.5 Conductividad eléctrica y movilidad de portadores de carga en COFs basados en enlaces imina	278
II.1.3.6 COFs basados en enlaces imina para el almacenamiento de energía	282
II.1.3.7 Comportamiento colorimétrico en función de la humedad	284
II.2 Métodos de caracterización y procesado	287
II.2.1 Métodos de caracterización de COFs	289
II.2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	289
II.2.1.2 Espectroscopia de alta resolución de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C CP-MAS en estado sólido	290
II.2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	294
II.2.1.4 Difracción de Rayos X	295
II.2.1.5 Microscopía óptica de polarización (POM)	298
II.2.1.6 Microscopía electrónica	299
II.2.1.6.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	300
II.2.1.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	302
II.2.1.7 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	304

II.2.1.8 Estudios de adsorción de gases.....	307
II.2.2 Métodos de procesado de COFs.....	311
II.2.2.1 Lithographically Controlled Wetting (LCW).....	311
II.2.2.2 Impresión por inyección de tinta (Ink-jet printing).....	312
II.3 Objetivos.....	315
II.4 Discusión de resultados.....	319
II.4.1 Síntesis y caracterización estructural de los monómeros.....	321
II.4.1.1 Síntesis y caracterización estructural de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (TAPB).....	321
II.4.1.2 Síntesis y caracterización estructural de 1,3,5-benzenotricarbaldeído (BTCA).....	323
II.4.2 Síntesis y caracterización estructural de RT-COF-1.....	326
II.4.3 Estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (FE-SEM) de RT-COF-1.....	330
II.4.4 Caracterización estructural de RT-COF-1 mediante Microscopia de Fuerzas Atómicas.....	331
II.4.5 Medidas Difracción de Rayos X (GIXRD) de RT-COF-1.....	332
II.4.6 Cálculos DFT de RT-COF-1.....	335
II.4.7 Estudios de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) de RT-COF-1 ..	339
II.4.8 Estudios de Adsorción de gases de RT-COF-1.....	340
II.4.9 Métodos de procesado de RT-COF-1.....	343
II.4.9.1 Lithographically Controlled Wetting (LCW) de RT-COF-1.....	344
II.4.9.2 Ink-jet printing de RT-COF-1.....	346
II.5 Parte experimental.....	349
II.5.1 Apéndice E: Materiales e Instrumentación utilizada.....	351
II.5.2 Apéndice F: Sección experimental.....	355
II.5.2.1 Síntesis de los monómeros.....	355
II.5.2.1.1 Síntesis de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno.....	355
II.5.2.1.2 Síntesis de 1,3,5-Benzenotricarbaldeído.....	356
II.5.2.2 Síntesis de RT-COF-1.....	358
II.5.2.3 Preparación de muestras de RT-COF-1.....	359
II.5.2.4 Estudios de adsorción de gases.....	360
II.5.2.5 Procesado de RT-COF-1.....	360
II.6 Conclusiones.....	363
Resumen y conclusiones generales.....	367

Summary	379
Bibliografía	389

Introducción



Desde los primeros trabajos de Letheby sobre la oxidación de la anilina, para obtener polianilina¹ y de Dall'Olio sobre polipirrol,² el campo de los polímeros conjugados ha experimentado un espectacular desarrollo en los últimos cincuenta años.

Inicialmente las moléculas orgánicas, y más concretamente los polímeros, fueron consideradas aislantes o, en el mejor de los casos, débilmente conductoras, de ahí su amplia aplicación como materiales aislantes. Sin embargo, en los años 50 fueron descubiertos los primeros compuestos orgánicos altamente conductores, los complejos de transferencia de carga.³ Aunque estos compuestos no eran polímeros, esto indicaba que los compuestos orgánicos podían transportar corriente eléctrica de manera que, en 1963 el grupo del profesor Weiss publicó la síntesis de polipirrol preparado por pirólisis de tetrayodopirrol bajo una atmósfera inerte en presencia de yodo.⁴ En el momento del descubrimiento, muy poco se entendía acerca de las propiedades de este polímero, no obstante, sirvió como base para inducir la electroactividad en los sistemas poliméricos y junto con estudios como el de Berets y Smith,⁵ también permitió comprender que la conjugación π conducía a polímeros con propiedades semiconductoras. Aunque no fue hasta 1977, cuando Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa⁶ llevaron a cabo el dopaje en fase gaseosa de películas de poliacetileno con cantidades controladas de Cl_2 , Br_2 , I_2 o AsF_5 y estudiaron sus propiedades electrónicas, observando mejoras espectaculares en la conductividad de estas películas, con valores sin precedente en un polímero orgánico,⁷ por lo cual fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000.

Los polímeros conjugados están constituidos por un sistema π conjugado extendido, formado por la superposición de los orbitales "p" ocupados por un electrón desapareado de los átomos de carbono de la cadena polimérica,⁸ lo que provoca una deslocalización de electrones a lo largo del esqueleto polimérico.⁹ Dicho solapamiento de orbitales "p" da lugar a una estructura de bandas^{7,10} en la cual existe un intervalo de energía bastante grande entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que

¹ H. J. Letheby. *Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161-163.

² A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocche. *C. R. Acad. Sci.*, **1968**, 433, 267C.

³ a) H. Naarmann. "Polymers, Electrically Conducting". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, **2000**. b) N. S. Hush. "An Overview of the First Half-Century of Molecular Electronics". *Annals of the New York Academy of Sciences*, **2003**, 1006, 1-20. c) Y. Okamoto, W. Brenner. "Organic Semiconductors". 1st ed., NY: Rheinhold, **1964**. d) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga. *Nature*, **1954**, 173 (4395), 168-169.

⁴ B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss. *Aust. J. Chem.*, **1963**, 16(6), 1090-1103.

⁵ D. J. Berets, D. S. Smith. *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, 64, 823-828.

⁶ H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.

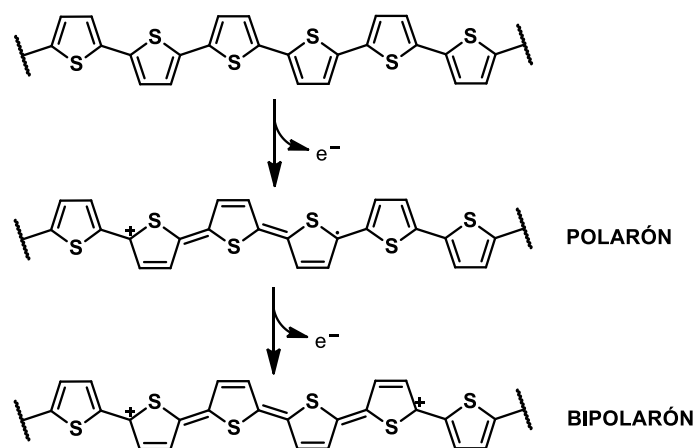
⁷ C. K. Chiang, C. B. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101.

⁸ A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, **2002**, 125, 11-22.

⁹ U. Gubler, S. Concilio, C. Bosshard, I. Biaggio, P. Gunter, R. E. Martin, M. J. Edelmann, J. A. Wytko, F. Diederich. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 2322-2324.

¹⁰ C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1013-1015.

son considerados como semiconductores. Por tanto, estos polímeros deben ser dopados (dopaje redox, dopaje por inyección de carga, dopaje no redox, etc.) para conseguir que sean conductores. El dopaje consiste en la alteración del número de electrones π , y da como resultado cambios dramáticos en las propiedades electrónicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales de los polímeros.¹¹



Esquema 1. Formación de un polarón y un bipolarón en una cadena de politiofeno (PT).

El mecanismo de conductividad en estos polímeros se basa en el movimiento de portadores de carga (productos de oxidación o reducción del polímero), bien de tipo "p" (positivo) o de tipo "n" (negativo), dentro de la estructura conjugada,¹² y puede ser explicado utilizando el concepto de polarones y bipolarones (Esquema 1). El polarón es una catión radical producido por una excitación que conduce a la pérdida de un electrón de la parte superior de la banda de valencia del polímero conjugado, creándose una vacante o carga positiva que se deslocaliza sobre varias unidades monoméricas, haciendo que se deformen estructuralmente. Si se produce la pérdida de otro electrón un segmento diferente de la cadena polimérica se crea otra nueva vacante o carga positiva, dando como resultado un bipolarón o doble carga positiva. El proceso de dopaje da como resultado polarones (bajo nivel de dopaje) o bipolarones (alto nivel de dopaje) que pueden moverse a lo largo de la cadena polimérica mediante el reordenamiento de los dobles enlaces del sistema conjugado que ocurre en presencia de un campo eléctrico, y la deformación estructural que provocan lleva a la aparición de orbitales enlazantes desestabilizados (estados dadores o aceptores) entre la banda de valencia y la banda de conducción que son energéticamente accesibles a los electrones π ,¹³ provocando una reducción del

¹¹ A. G. MacDiarmid. *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, 73, 701-712.

¹² S. Z. D. Cheng, F. E. Arnold Jr., A. Zhang, S. L. C. Hsu, F. W. Harris. *Macromolecules*, **1991**, 24, 5856-5862.

¹³ S. Roth. "One-Dimensional Metals". Weinheim VCH **1995**.

"bandgap" (brecha de energía prohibida) que aumenta significativamente la conductividad del polímero.¹⁴

En los procesos de alto dopaje que dan como resultado la formación de muchos bipolarones se crean bandas de bipolarón estrechas¹⁵ en el "bandgap", que pueden dar lugar a polímeros totalmente conductores. Sin embargo, la conductividad final en los semiconductores poliméricos depende de muchos factores como la naturaleza y concentración de los dopantes, la homogeneidad del dopaje, la movilidad del portador, así como la cristalinidad y la morfología de los polímeros.¹⁶

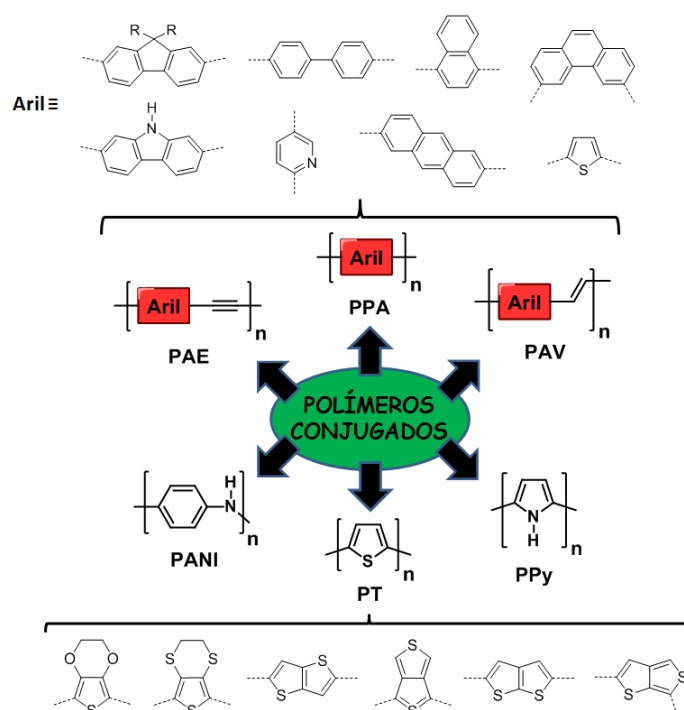


Figura 1. Estructura de los polímeros conjugados semiconductores más representativos.

La combinación de estas propiedades semiconductoras y de la posibilidad de dopaje, junto con las características de los plásticos convencionales como son su facilidad y bajo coste de producción, flexibilidad, baja densidad, procesabilidad y buena estabilidad química y térmica,^{17,18} han atraído la atención de la comunidad científica la cual ha realizado un gran esfuerzo sintético en el desarrollo de nuevos tipos de polímeros orgánicos conjugados semiconductores, los cuales se pueden clasificar en seis extensas

¹⁴ J. Ferraris. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948-949.

¹⁵ D. Giri, K. Kundu. *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 4340-4350.

¹⁶ P. R. Bandaru. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, 7, 1-29.

¹⁷ N. K. Guimard, N. Gómez, C. E. Schmidt. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 876-921.

¹⁸ a) Y. H. Lee, J. Y. Lee, D. S. Lee. *Synt. Met.*, **2000**, 114, 347-353. b) J. H. Wendorff, H. Finkelmann, H. Ringsdorf. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1978**, 63, 245-261.

familias basadas en la estructura de politiofeno (**PT**), polipirrol (**PPy**), poli(*p*-arileno) (**PPA**), poli(*p*-arilenvinileno) (**PAV**), poli(*p*-arilenetinitileno) (**PAE**) y polianilina (**PANI**) (Figura 1).¹⁹

A su vez, la existencia de esta enorme variedad de polímeros es posible gracias a la síntesis orgánica, la cual mediante la funcionalización química permite diseñar y sintetizar nuevos materiales en los que se pueden modular sus propiedades específicas, optimizándolas para cada aplicación al introducir pequeñas modificaciones en su estructura. La incorporación en los polímeros conjugados de distintos grupos funcionales o unidades de interés, permite la obtención de materiales adecuados para cada aplicación. Todo ello ha posibilitado que los polímeros conjugados encuentren aplicaciones en áreas tan diversas como sistemas de liberación de fármacos,²⁰ catalizadores redox,²¹ materiales electrostáticos,²² adhesivos conductores,²³ placas de circuito impreso,²⁴ estructuras de aeronaves,²⁵ sensores,²⁶ transistores,²⁷ agentes contra la corrosión,²⁸ dispositivos electrocrómicos,²⁹ fotodetectores,³⁰ láseres,³¹ dispositivos de blindaje electromagnético,³² lenguas electrónicas,³³ actuadores eléctricos o electromecánicos,³⁴ electrodos para baterías recargables³⁵ o para condensadores³⁶ y supercondensadores,³⁷ así como

¹⁹ T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. Taylor & Francis group, Boca Ratón, FL, **2007**.

²⁰ a) M. Ding, Y. Tang, P. Gou, M. J. Reber, A. Star. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 536-540. b) N. A. Wang, H. A. V. Recum. *Macromol. Biosci.*, **2011**, 11, 321-332.

²¹ Z. Cui, C. X. Guo, C. M. Li. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 6687-6692.

²² H. A. Haus, J. R. Melcher. *Electromagnetic Fields and Energy*. Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall **1989**.

²³ A. Pizzi, K. L. Mittal. "Handbook of Adhesive Technology". Marcel Dekker Inc. **2003**.

²⁴ J. Margolis. "Conductive Polymers and Plastics". Chapman and Hall **1989**.

²⁵ T. K. Das, S. Prusty. *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **2012**, 51, 1487-1500.

²⁶ D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager. *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (7), 2537-2574. (más referencias en Bibliografía).

²⁷ a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant. *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99-117. (más referencias en Bibliografía).

²⁸ G. S. Gonçalves, A. F. Baldissera, L. F. Rodrigues Jr., E. M. A. Martini, C. A. Ferreira. *Synth. Met.*, **2011**, 161 (3-4), 313-323. (más referencias en Bibliografía).

²⁹ J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer, F. C. Krebs. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25 (14), 2073-2090. (más referencias en Bibliografía).

³⁰ J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498-500.

³¹ S. Stagira, M. Zavelani-Rossi, M. Nisoli, S. DeSilvestri, G. Lanzani, C. Zenz, P. Mataloni, G. Leising. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 2860-2862.

³² M. S. Kim, H. K. Kim, S. W. Byun, S. H. Jeong, Y. K. Hong, J. S. Joo, K. T. Song, J. K. Kim, C. J. Lee, J. Y. Lee. *Synth. Met.*, **2002**, 126, 233-239. (más referencias en Bibliografía).

³³ a) A. Riul, Jr., D. S. dos Santos, Jr., K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira, Jr., D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso. *Langmuir*, **2002**, 18, 239-245. (más referencias en Bibliografía)

³⁴ S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto. *Polym. J.*, **2004**, 36, 933-936. b) R.H. Baughman. *Synth. Met.*, **1996**, 78, 339-353. (más referencias en Bibliografía).

³⁵ B. Veeraraghavan, J. Paul, B. Haran, B. Popov. *J. Power Sources*, **2002**, 109, 377-387. (más referencias en Bibliografía).

³⁶ F. Larmat, J. R. Reynolds, Y. J. Qiu. *Synth. Met.*, **1996**, 79, 229-233. (más referencias en Bibliografía).

³⁷ M. Hughes, G. Z. Chen, M. S. P. Shaffer, D. J. Fray, A. H. Windle. *Chem. Mater.*, **2002**, 14 (4), 1610-1613. (más referencias en Bibliografía).

dispositivos optoelectrónicos, tales como células solares orgánicas,³⁸ diodos emisores de luz³⁹ y celdas electroquímicas emisoras de luz.⁴⁰

Durante las dos últimas décadas, la investigación en el campo de los polímeros conjugados ha conseguido grandes avances en control de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales semiconductores poliméricos. Sin embargo, la fabricación de dispositivos electrónicos competitivos sigue representando un gran reto debido principalmente a la falta de control sobre su estructura y orientación a la nanoescala, así como a su baja estabilidad.

En los últimos años, las redes orgánicas covalentes bidimensionales o COFs 2D han surgido como una clase emergente de materiales porosos y cristalinos, los cuales gracias a sus ordenamientos tridimensionales a escala atómica han mostrado un gran potencial para realizar funciones básicas en electrónica orgánica, pudiendo llegar a ser una alternativa viable para afrontar dichos desafíos de la tecnología de polímeros semiconductores. Dentro de ellos, los COFs 2D basados en sistemas π -conjugados con alta estabilidad química están suscitando un gran interés, ya que su estructura totalmente conjugada capaz de transportar carga en el plano unida a la posibilidad de un control preciso de la estructura y la orientación a la nanoescala, han propiciado su uso en aplicaciones tan relevantes como sensores,⁴¹⁻⁴³ transistores de efecto campo (FETs),^{44,45} células solares⁴⁶ y almacenamiento de energía.⁴⁷⁻⁴⁹

³⁸ W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49 (1), 78-85. (más referencias en Bibliografía).

³⁹ S. C. Shit. *Pop. Plast. Packaging*, **2009**, 54(4), 19-26. (más referencias en Bibliografía).

⁴⁰ a) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger. *Science*, **1995**, 269, 1086-1088. b) L. Holzer, F. Wenzl, S. Tasch, G. Leising, B. Winkler, L. Dai, A. Mau. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 2014-2016.

⁴¹ S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17310-17313.

⁴² D. Kaleeswaran, P. Vishnoi, R. Murugavel. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7159-7171.

⁴³ Y.-F. Xie, S.-Y. Ding, J.-M. Liu, W. Wang, Q.-Y. Zheng. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 10066-10069.

⁴⁴ J. I. Feldblyum, C. H. McCreery, S. C. Andrews, T. Kurosawa, E. J. Santos, V. Duong, L. Fang, A. L. Ayzner, Z. Bao. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13894-13897.

⁴⁵ J. Mahmood, E. K. Lee, M. Jung, D. Shin, I. Y. Jeon, S. M. Jung, H. J. Choi, J. M. Seo, S. Y. Bae, S. D. Sohn, N. Park, J. H. Oh, H. J. Shin, J. B. Baek. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6486.

⁴⁶ J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2736.

⁴⁷ H. Ding, Y. Li, H. Hu, Y. Sun, J. Wang, C. Wang, C. Wang, G. Zhang, B. Wang, W. Xu, D. Zhang. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 14614-14618.

⁴⁸ F. Xu, H. Xu, X. Chen, D. Wu, Y. Wu, H. Liu, C. Gu, R. Fu, D. Jiang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6814-6818.

⁴⁹ P. Wang, Q. Wu, L. Han, S. Wang, S. Fang, Z. Zhang, S. Sun. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27290-27294.

Capítulo I:

Polímeros basados en politiofeno

I.1 Antecedentes

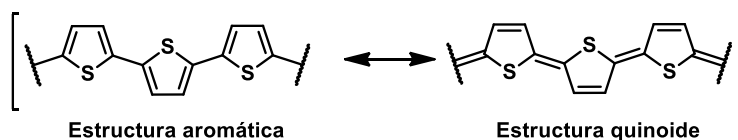
I.1.1 Introducción.

Los derivados de politiofeno (**PTs**) son una de las clases más estudiadas e importantes de polímeros conjugados lineales,⁵⁰ considerado a menudo como un modelo para el estudio del transporte de carga en polímeros conductores. A continuación, se revisan algunas de las principales características de esta familia de polímeros conjugados, los cuales son objeto de estudio en este capítulo de la Tesis.

I.1.1.1 Derivados de politiofeno (PTs).

El anillo aromático de tiofeno es comparable en estructura a pirrol y furano, pero posee algunas cualidades únicas. El azufre es un heteroátomo dador de electrones y aporta dos electrones al sistema π del anillo, además de poseer otro par de electrones solitario en un orbital híbrido sp^2 en el plano del anillo, siendo un heterociclo aromático rico en electrones.

El homoacoplamiento de anillos de este heterociclo para formar politiofeno (**PT**), da lugar a un esqueleto polimérico más plano que para otros derivados aromáticos como por ejemplo benceno, debido a menores impedimentos estéricos, lo cual conduce a un menor "bandgap". A su vez, la menor aromaticidad del anillo de tiofeno frente al benceno ($122 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ frente a $150 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) incrementa la aportación de la estructura quinoidal en las formas resonantes (Esquema 2), lo que resulta en un mayor HOMO y un menor LUMO,⁵¹ y por tanto, un menor "bandgap".⁵²



Esquema 2. Estructuras resonantes del politiofeno.

Por tanto, el politiofeno y sus derivados (PTs) se han convertido rápidamente en unos polímeros de considerable interés para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, debido principalmente a la gran variedad de enfoques sintéticos, tanto químicos⁵³ como electroquímicos,⁵⁴ fácil funcionalización, alta estabilidad ambiental de sus estados dopado

⁵⁰ a) J. Roncali. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711-738. (más referencias en Bibliografía).

⁵¹ J. L. Brédas. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 3808-3811.

⁵² C. L. Chochos, S. A. Choulis. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1326-1414.

⁵³ R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93-116.

⁵⁴ a) J. Roncali. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1875-1893. b) R. J. Waltman, J. Bargon. *Can. J. Chem.*, **1986**, 64, 76-95. c) A. F. Diaz, J. C. Lacroix. *Neu. J. Chem.*, **1988**, 12, 171-180. d) Z. Adamcová, L. Dempírová. *Prog. Org. Coat.*, **1989**, 16, 295-320.

y no dopado,⁵⁵ y unas propiedades electroquímicas⁵⁶ y ópticas⁵⁷ únicas que pueden ser ampliamente moduladas. Los derivados de **PT** presentan las siguientes características ópticas y electroquímicas:

- Debido al carácter rico en electrones del anillo de tiofeno, los **PTs** pueden oxidarse de manera fácil y reversible por medios químicos o electroquímicos, formando materiales dopados "p", por lo general, altamente conductores. Los **PTs** no dopados presentan una luminiscencia razonablemente fuerte en la región visible del espectro. Sin embargo, los **PTs** dopados no son luminiscentes, debido principalmente a que el proceso de dopaje provoca un dramático desplazamiento batocrómico desde la región visible al IR de su primera transición electrónica (entre 300 y 500 nm en estado no dopado,⁵⁸ $\epsilon \sim 10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), convirtiéndose en la denominada banda "conductora".
- Por lo general, los **PTs** emiten luz de color naranja-roja de acuerdo con su "bandgap" de aproximadamente 2 eV. El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en disolución es $\sim 30\text{-}40\%$, mientras que, en el estado sólido cae drásticamente al $1\text{-}4\%$,^{59,60} debido principalmente a una mayor contribución de las desactivaciones no radiativas como la interacción entre cadenas y el cruce entre sistemas causado por el efecto del átomo pesado de azufre,⁶¹ el cual a su vez provoca un acoplamiento spin-orbital muy fuerte, desempeñando un papel muy importante en su fotofísica los procesos en estado triplete.⁶²
- Otra característica es el fenómeno reversible de termocromismo^{63,64} y sonocromismo⁶⁵ presentes en muchos derivados de **PT**, el cual se cree que se origina a partir del movimiento térmico de las cadenas laterales que fuerza al esqueleto del polímero fuera de la planaridad cuando la temperatura aumenta, lo que conduce a una menor superposición

⁵⁵ G. L. Baker. "Electronic and Photonic Applications of Polymers"; M. J. Bowden, S. R. Turner, Eds.; ACS Advances in Chemistry Series 210; American Chemical Society: Washington, DC, **1988**, 271-296.

⁵⁶ a) G. K. Chandler, D. Pletcher. *Spec. Period. Rep. Electrochem.*, **1985**, *10*, 117-150. b) J. Heinze. *Topics in Current Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, **1990**, *152*, 1-47.

⁵⁷ A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 183-200.

⁵⁸ M. Theander, O. Inganäs, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Andersson. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7771-7780.

⁵⁹ N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *241*, 89-96.

⁶⁰ F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough. *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1763-1766.

⁶¹ H. Saadeh, T. Goodson, III, L. Yu. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4608-4612.

⁶² a) B. Kraabel, D. Moses, A. J. Heeger. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 5102-5108. b) D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, J. L. Bredas. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 3899-3907.

⁶³ S. D. D. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1987**, *25*, 1071-1078. b) O. Inganäs, W. R. Salaneck, J. E. Österholm, J. Laakso. *Synth. Met.*, **1988**, *22*, 395-406. c) O. Inganäs, G. Gustafsson, W. R. Salaneck. *Synth. Met.*, **1989**, *28*, C377-C384.

⁶⁴ a) M. Leclerc, K. Faïd. "Handbook of Conducting Polymers" (Eds: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1988**, 695. b) O. Inganäs, G. Gustafsson. *Synth. Met.*, **1990**, *37*, 195-205.

⁶⁵ B.-G. Kim, M.-S. Kim, J. Kim. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2160-2166.

orbital y a una longitud de conjugación efectiva más corta,⁶⁶ aumentando el "bandgap" y desplazando la absorción del polímero al azul.

El "bandgap" en los **PTs** puede expresarse mediante la suma de cinco aportaciones (Figura 2), que son (I) la alternancia de longitud de enlace (BLA, "Bond Length Alternation"), (II) el efecto de resonancia; (III) la introducción de sustituyentes dadores o aceptores de electrones, (IV) el ángulo diedro θ entre unidades consecutivas y (v) las interacciones intermoleculares.⁶⁷

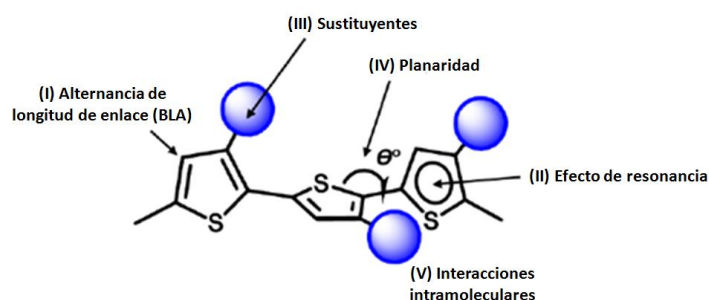


Figura 2. Factores estructurales que determinan el "bandgap" de los PTs.

Mediante el control de estos factores es posible modular las propiedades ópticas, el nivel de energía de los orbitales frontera, y por tanto, el "bandgap" del polímero. Para ello, se han desarrollado varias estrategias sintéticas que han demostrado ser muy eficaces, y que suelen ser empleadas conjuntamente para conseguir las mejores propiedades posibles en los polímeros conjugados:⁶⁸⁻⁷⁰

- El ángulo diedro entre unidades repetitivas aromáticas es un factor decisivo, ya que si es muy grande es contraproducente para una deslocalización efectiva de los electrones, y conduce a un mayor valor del "bandgap" debido a una longitud de conjugación reducida. Con el fin de minimizarlo pueden usarse diferentes bloques de construcción aromáticos. Otra posibilidad es hacer imposible la rotación entre los anillos aromáticos mediante el puenteo de núcleos aromáticos vecinos con enlaces covalentes, obteniendo un esqueleto polimérico formado por anillos fusionados que estabiliza la estructura de resonancia quinoide. En este caso también se ha mostrado muy efectivo el empleo de interacciones no enlazantes.

- Para aumentar la solubilidad y procesabilidad del polímero se emplean cadenas alquílicas colocadas de forma regioregular en el esqueleto del polímero, lo cual a su vez también disminuye el "bandgap", debido a una disposición más plana del esqueleto

⁶⁶ G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganäs. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4646-4658.

⁶⁷ J. Roncali. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1761-1775.

⁶⁸ Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5868-5923.

⁶⁹ H. Zhou, L. Yang, W. You. *Macromolecules*, **2012**, 45, 607-632.

⁷⁰ Y. Li. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 723-733.

polimérico causada por la interdigitación entre las cadenas alquílicas de cadenas poliméricas vecinas.

- Los niveles de energía de los orbitales frontera se pueden modular empleando unidades dadoras (D) yceptoras (A) en dos conformaciones distintas, dando lugar a polímeros de tipo dador-aceptor (D-A). La primera supone el empleo de unidades dadoras en el esqueleto polimérico principal con sustituyentes conjugados aceptores laterales, conformando un polímero conocido como de tipo "cable doble". La segunda implica la construcción del esqueleto polimérico usando alternativamente unidades dadoras yceptoras para formar para formar un polímero D- π -A.

A continuación, se realizará una revisión del estado del arte en la obtención, propiedades y aplicaciones de los polímeros conjugados dador-aceptor.

I.1.2 Polímeros conjugados dador-aceptor de tipo "cable doble".

Los polímeros conjugados dador-aceptor (D/A) han sido ampliamente investigados para aplicaciones electrónicas, especialmente en fotovoltaica orgánica, debido a su capacidad para adaptar el "*bandgap*" óptico.⁷¹⁻⁷³ Sin embargo, las movilidades de portadores de carga en dispositivos poliméricos D/A son generalmente bajas, debido a la falta de orden macroscópico de esos materiales mediante interacciones intermoleculares.⁷⁴ Un enfoque para obtener simultáneamente un polímero con una morfología de película mejorada y unos niveles de energía adecuados viene dado por el concepto de arquitecturas poliméricas de tipo "cable doble", en las que los grupos laterales aceptores de electrones están unidos covalentemente a un esqueleto polimérico conjugado transportador de huecos, mientras que el electrón creado en el proceso de transferencia electrónica fotoinducida se transporta a través de los grupos aceptores (Figura 3).^{75,76} Empleando este enfoque se han sintetizado diferentes tipos de polímeros conjugados que llevan cadenas laterales que contienen aceptores tales como unidades de fulereno, perilendiimidas, ftalocianinas, tetracianoquinodimetano o derivados de 9,10-antraquinona, y su uso potencial en dispositivos fotovoltaicos⁷⁷⁻⁷⁹ y como componentes en

⁷¹ G. Brocks, A. Tol. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1838-1846.

⁷² E. E. Havinga, W. Tenhoeve, H. Wynberg. *Polym. Bull.*, **1992**, *29*, 119-126.

⁷³ H. A. M. van Mullekom, J. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer. *Mater. Sci. Eng., R*, **2001**, *32*, 1-40.

⁷⁴ H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2605-2612.

⁷⁵ A. Cravino. *Polym. Int.*, **2007**, *56*, 943-956.

⁷⁶ S. Luzzati, M. Scharber, M. Catellani, N.-O. Lupsac, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *Synth. Met.*, **2003**, *139*, 731-733.

⁷⁷ A. Cravino, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1931-1943.

⁷⁸ D. K. Mohamad, A. Fischereeder, H. Yi, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. Iraqi. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 851-862.

electrónica molecular.⁸⁰ Sin embargo, aún no está claro si la estrategia de "cable doble" mejora la formación de agregados supramoleculares.

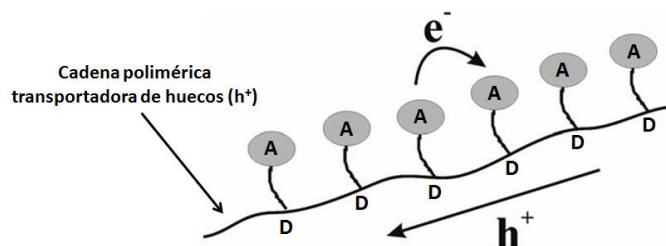


Figura 3. Representación esquemática de polímeros de tipo "cable doble". Figura extraída y modificada de la referencia 81a.

1.1.2.1 Propiedades fotofísicas y electroquímicas de polímeros conjugados dador-aceptor de tipo "cable doble" con distintos grupos aceptores orgánicos.

El empleo de polímeros de tipo "cable doble" en células solares orgánicas (OSCs) ha representado una ruta hacia el control simultáneo de las propiedades electrónicas y morfológicas. Hasta la fecha, los derivados de fullereno han sido los materiales aceptores de electrones más empleados en polímeros de "cable doble" para células solares u otros dispositivos electrónicos orgánicos. Sin embargo, en esta Tesis no van a ser abordados los polímeros de "cable doble" con dicho aceptor, existiendo una extensa bibliografía que puede ser consultada sobre este tema.⁸¹ A su vez, existe una amplia variedad de moléculas aceptoras disponibles con un bajo coste y cuyas propiedades pueden ser sintonizadas fácilmente. A continuación, se llevará a cabo una revisión de las propiedades fotofísicas y electroquímicas obtenidas para polímeros de tipo "cable doble" con estos aceptores alternativos al fullereno.

1.1.2.1.1 Polímeros de "cable doble" con tetracianoantraquinodimetano (TCAQ).

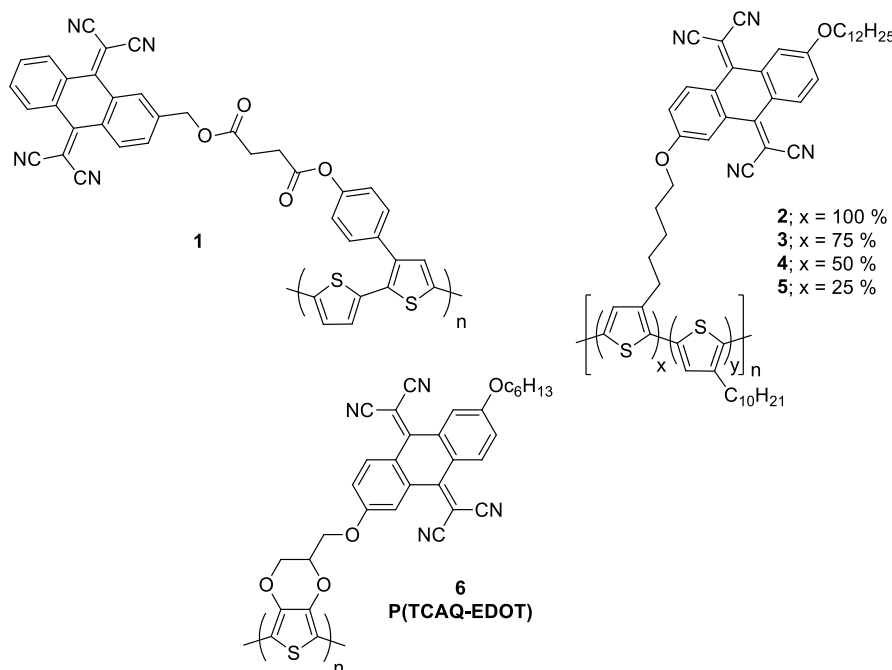
El 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ) ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de polímeros de "cable doble" ya que, a pesar de que su estructura no es plana presenta una buena afinidad electrónica.

⁷⁹ D. K. Mohamad, S. S. Chauhan, H. Yi, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. Iraqi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, 95, 1723-1730.

⁸⁰ A. Cravino, N. S. Sariciftci. *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 360-361.

⁸¹ a) A. J. Mozer, N. S. Sariciftci. *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 568-577. b) A. Cravino, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1931-1943. c) A. Cravino. *Polym. Int.*, **2007**, 56, 943-956. d) J. Roncali. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 483-495.

En el Esquema 3 se muestran las estructuras químicas de algunos polímeros de "cable doble" con aceptores de **TCAQ**, empleando esqueletos poliméricos basados en bitiofeno,⁸² tiofeno⁸³ o 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**).⁸⁴



Esquema 3. Estructuras químicas de distintos polímeros de "cable doble" con **TCAQ**.

La caracterización electroquímica de los polímeros mediante voltamperometría cíclica mostraba en la región catódica una onda reversible debida a la reducción del **TCAQ** a aproximadamente -0.30 V (frente a Ag/Ag⁺).⁸⁵ En el polímero **6** (**P(TCAQ-EDOT)**),⁸⁴ esta onda aparecía a -0.74 V (frente a Fc/Fc⁺), con una gran diferencia entre el potencial de pico catódico (-0.80 V) y anódico (-0.67 V) de la onda ($\Delta E > 200$ mV), mayor de lo esperado para un par redox electroquímicamente reversible ($\Delta E \leq 60$ mV), lo cual era debido a un cambio conformacional tras la reducción (Figura 4a). En la región anódica se observaba una onda reversible centrada a +0.62 V (frente a Ag/Ag⁺) o irreversible a -0.15 V (frente a Fc/Fc⁺), correspondientes a la oxidación de los esqueletos de politiofeno y **PEDOT**, respectivamente. A su vez, el polímero **6** mostraba una tercera onda a -0.43 V (frente a Fc/Fc⁺) con una forma inusual, característica de un fenómeno en estado sólido en el que la carga se libera a un sobrepotencial,⁸⁶ probablemente debido a la

⁸² G. Zerza, A. Cravino, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, M. Svensson, M. R. Andersson. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 4172-4176.

⁸³ F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, M. Catellani, S. Luzzati, N. Lupsac. *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1669-1672.

⁸⁴ J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, P. Bäuerle. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834-2847.

⁸⁵ A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 556-562.

⁸⁶ a) K. Winkler, D. A. Costa, A. Hayashi, A. L. Balch. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9640-9646. b) S. Bernhard, K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, H. Mürner. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10265-10271.

proximidad entre las unidades de **TCAQ** en estado sólido que permite la formación de enlaces débiles por acoplamiento de radicales presentes en los carbonos de los grupos nitrilo (Figura 4a).⁸⁷

Los espectros de absorción UV-vis de los polímeros mostraban varios máximos por debajo de 400 nm correspondientes a las transiciones electrónicas de la unidad **TCAQ**,⁸⁵ y una banda ancha con uno o varios máximos entre 450 y 691 nm debidos a la transición π - π^* de la cadena polimérica. Para el polímero **1**,⁸² esta banda estaba desplazada al azul respecto a su polímero de referencia sin unidades de **TCAQ**, indicando una disminución de la longitud de conjugación efectiva en el polímero con **TCAQ** debido al impedimento estérico causado por los grupos laterales aceptores, o a la pobre solubilidad del monómero de **1** que conducía a un polímero de bajo peso molecular (Figura 4b).⁸⁸⁻⁹⁰ En los polímeros **2-5**,⁸³ la intensidad de esta banda aumentaba con la disminución del contenido de **TCAQ** en los copolímeros, permitiendo la modulación de las propiedades electrónicas mediante el control del contenido de monómero con **TCAQ** en el polímero final. En estado sólido, sus espectros presentaban un desplazamiento al rojo menor de 10 nm debido al impedimento estérico producido por el voluminoso grupo **TCAQ**, que distorsionaba la planaridad de la cadena conjugada a medida que aumenta la cantidad de monómero con **TCAQ**.

Tanto las medidas electroquímicas como los espectros de absorción mostraban que no existe interacción significativa entre los grupos dador y aceptor en el estado fundamental para ninguno de los polímeros.

Las medidas espectroelectroquímicas de **1** y **6** a varios potenciales mostraron que la oxidación conduce a una disminución gradual de la intensidad de las bandas perteneciente al esqueleto polimérico, mientras se produjo la formación de una nueva banda muy ancha del estado polarón (λ_{max} (**1**) = 850 nm; λ_{max} (**6**) = 1035 nm) de ambos polímeros. Para **6**, la oxidación a potenciales aún más positivos daba lugar a la desaparición de la banda de polarón y a la formación de una nueva banda de bipolarón con un máximo por encima de 1600 nm. Por otro lado, la reducción electroquímica de ambos polímeros provocaba la disminución de la intensidad de la banda de absorción del **TCAQ** neutro, generándose una nueva banda de absorción con un máximo entre 540 y 600 nm debido a la formación del anión radical y el dianión del **TCAQ** (Figura 4c).⁸⁵

⁸⁷ V. Dong, H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe. *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 2428-2431.

⁸⁸ T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicoló, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 648-651.

⁸⁹ J. P. Ferraris, A. Yassar, D. C. Loveday, M. Hmyene. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **1998**, 9, 34-42.

⁹⁰ A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M. R. Andersson, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 2487-2488.

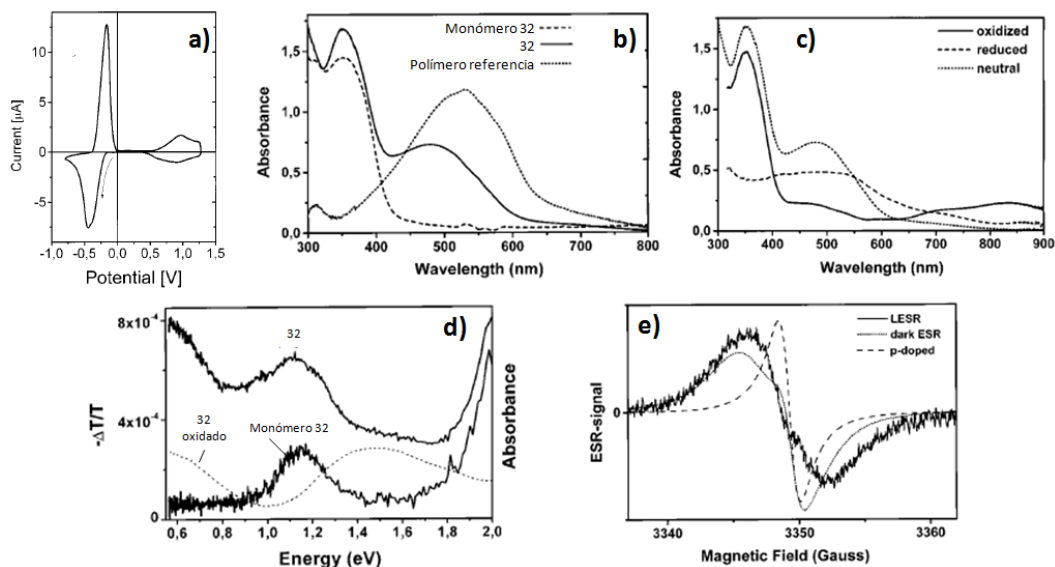


Figura 4. a) Voltamograma cíclico tomado durante la oxidación y reducción electroquímica de una película de **1** sobre un electrodo de vidrio revestido con ITO en una disolución del electrolito libre de monómero. b) Espectros de absorción UV-vis de las películas del monómero de **1** (línea discontinua), **1** (línea continua) y el polímero de referencia sin unidad aceptora (línea punteada). c) Espectro de absorción UV-vis en película delgada de **1** en diferentes estados de oxidación: polímero neutro (línea de puntos), polímero oxidado (línea continua) y polímero reducido (línea discontinua). d) Espectros PIA del monómero de **1** excitado a 351 nm (trazo inferior) y **1** excitado a 476 nm (trazo superior) en comparación con el espectro de absorción de **1** oxidado electroquímicamente (línea discontinua). e) Espectro ESR de **1** a 100 K. Espectro ESR en oscuridad (línea de puntos), espectro LESR (línea continua) y ESR del polímero dopado-p electroquímicamente (línea discontinua). Reproducido de la referencia 82.

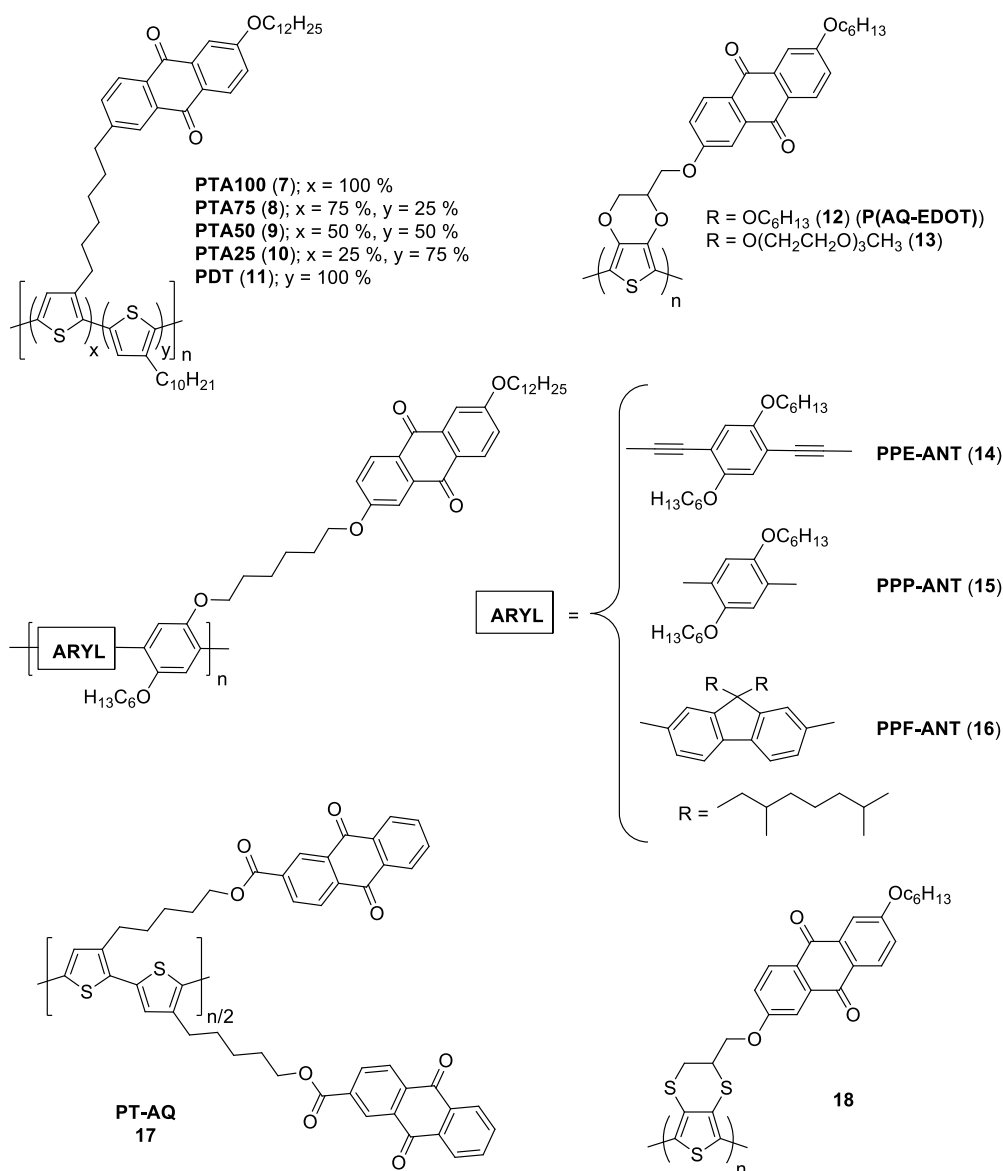
El espectro de absorción fotoinducida (PIA) de **1** en película mostraba un pico a 1.15 eV y un hombro ascendente a 2.0 eV, asignados a los aniones radicales de la unidad **TCAQ**,⁸⁵ así como una meseta alrededor de 1.5 eV y otro pico por debajo de 0.6 eV correspondientes a excitaciones cargadas del esqueleto conjugado (Figura 4d).^{91,92} A su vez, los experimentos de resonancia de spin de electrones fotoinducidos (LESR) confirmaron la existencia de estados de separación de carga de larga vida, como consecuencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena de politiofeno a las unidades aceptoras (Figura 4e).

⁹¹ L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 13835-13842.

⁹² R. A. J. Janssen, D. Moses, N. S. Sariciftci. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 9519-9527.

I.1.2.1.2 Polímeros de "cable doble" con antraquinona (AQ).

La molécula de 9,10-antraquinona (AQ) es otro de los aceptores ampliamente utilizados en la síntesis de polímeros de "cable doble" debido a que posee una geometría plana que ayuda al ensamblaje de una estructura tridimensional que permita la formación de una vía para el transporte de electrones a través de la capa fotoactiva.⁹³



Esquema 4. Estructuras químicas de distintos polímeros de "cable doble" con el aceptor antraquinona (AQ).

⁹³ T. Yamamoto, H. Etori. *Macromolecules*, **1995**, 28, 3371-3379.

Este aceptor ha sido empleado con esqueletos poliméricos basados en tiofeno (**7-11**),^{76,94,95} 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**) (**12** y **13**),^{84,96} *p*-fenilenetinitileno (**14**),⁹⁷ *p*-fenileno (**15**),⁹⁷ *p*-fenilenfluoreno (**16**),⁹⁷ bitiofeno (**17**)⁷⁹ y 3,4-etilenditiatiofeno (**EDTT**) (**18**)⁹⁸ (Esquema 4).

La caracterización electroquímica de los polímeros mediante voltamperometría cíclica mostraba su comportamiento anfótero, con una o dos ondas reversibles en la región catódica debidas a la reducción del grupo antraquinona (**AQ**) entre -1.27 y -1.99 V (frente a Fc/Fc⁺). Estas ondas de reducción aparecían a potenciales ligeramente menos negativos en **PEDTT-AQ** (**18**) (-1.30 y -1.90 V)⁹⁸ respecto a **PEDOT-AQ** (**12** y **13**) (-1.45 y -1.99 V),^{84,96} debido a la mayor capacidad dadora de electrones del esqueleto de **PEDOT** en comparación con el de **PEDTT**. En la región anódica se observaba una onda correspondiente a la oxidación de los distintos esqueletos poliméricos. Para el polímero **18**, este pico anódico aparecía a 0.55 V, consistente con el potencial de oxidación determinado para el **PEDTT** no sustituido (0.56 V) polimerizado en condiciones idénticas.^{99b,c} Este potencial es más positivo que el observado para **PEDOT-AQ** (-0.03 V),⁸⁴ lo cual ya había sido observado para **PEDOT** y **PEDTT**,^{99a,c} indicando que la estructura retorcida del esqueleto **PEDTT** no es adecuada para la conjugación π entre los anillos de **EDTT**.

En todos los copolímeros, la espectroscopia de absorción UV-vis en disolución consistía en la superposición aproximada de las bandas de absorción de sus unidades constitutivas, confirmando la mínima interacción entre las unidades constitutivas en el estado fundamental, de acuerdo con los datos electroquímicos obtenidos. Los espectros de absorción mostraban una serie de bandas en la región UV pertenecientes a las transiciones electrónicas de la unidad de antraquinona (**AQ**)¹⁰⁰ y, por encima de 330 nm una o varias bandas correspondientes a las transiciones π - π^* de los distintos esqueletos poliméricos. En los polímeros **7-11**,^{76,94,95} análogos de los polímeros **2-5** descritos anteriormente, también era posible el ajuste de las propiedades ópticas controlando la cantidad del monómero con **AQ** en el polímero final. En disolución, las intensidades de las bandas dependían de la composición química de las macromoléculas, observándose que el máximo de absorción correspondiente a la cadena polimérica era 10-20 nm más alto para el homopolímero **PTA100** (**7**) que para los copolímeros, lo cual podía deberse a la presencia de agregados macromoleculares (sólo evidentes en los espectros de **PTA100**

⁹⁴ M. Catellani, S. Luzzati, N. Lupsac, R. Mendichi, R. Consonni, A. Famulari, S. V. Meille, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 67-74.

⁹⁵ S. Luzzati, M. Scharber, M. Catellani, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5351-5358.

⁹⁶ J. Arias-Pardilla, T. F. Otero, R. Blanco, J. L. Segura. *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 1535-1542.

⁹⁷ R. Gómez, R. Blanco, D. Veldman, J. L. Segura, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 4953-4960.

⁹⁸ R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2056-2059.

⁹⁹ a) H. J. Spencer, P. J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4783-4792. b) H. Randriamahazaka, G. Sini, F. J. Tran Van. *Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 4553-4560.

c) P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère, J. Roncali. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 607-609.

¹⁰⁰ M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, J. Daub. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *484*, 24-32.

(7) y **PTA75** (8)) o a una conformación más plana del esqueleto conjugado (Figura 5a). En estado sólido, las intensidades de las bandas también dependían de la composición química, observándose un desplazamiento al rojo del máximo de absorción de la cadena polimérica al aumentar el contenido de antraquinona, lo cual podía ser debido a que los sustituyentes inducen una mejor conjugación de la cadena principal y/o una mejor organización tridimensional de las cadenas poliméricas (Figura 5b). Este desplazamiento al rojo era más marcado para **PTA100** (7), mostrando a su vez una estructura fina como consecuencia de un mejor ordenamiento en la cadena principal debido a una interacción entre las unidades de **AQ**. Esto fue apoyado por los estudios de difracción de rayos X, los cuales sugerían una organización lamelar de las unidades de **AQ**, probablemente debida a un apilamiento π - π .⁹⁴

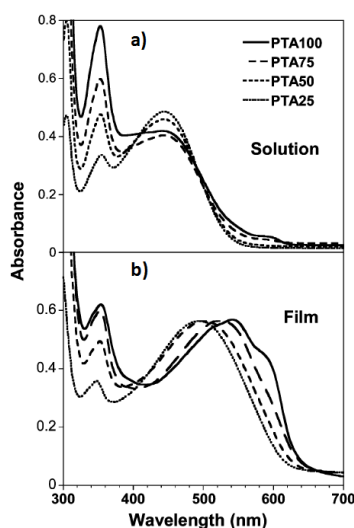


Figura 5. Espectro de absorción UV-vis de la serie **PTA** en cloroformo (3.31×10^{-4} M) (a) y en películas depositadas sobre vidrio (b). Reproducido de la referencia 94.

Las bandas de absorción del esqueleto polimérico conjugado de los polímeros **14**, **15** y **16** se mostraban por encima de 342 nm, con diferencias en los valores de los máximos entre los distintos copolímeros probablemente debidas a diferencias en la conformación del esqueleto polimérico, el peso molecular o la presencia de defectos.⁹⁷ Para el polímero **18**,⁹⁸ esta banda aparecía a aproximadamente 330 nm desplazada al azul respecto al **PEDTT**, ya que la incorporación de la unidad de antraquinona probablemente aumentaba el ángulo de torsión entre las unidades de **EDTT** consecutivas. Por otro lado, el tratamiento térmico ("annealing") de las películas del polímero **17** llevó a una ligera reducción en el coeficiente de absorción y un desplazamiento al azul de la absorción del esqueleto, acompañado de un aumento en la absorción de la cadena lateral.⁷⁹ Este efecto muy probablemente se produce como resultado del apilamiento preferencial de los grupos

laterales de antraquinona a expensas de la planaridad del esqueleto polimérico, con la consiguiente reducción en la conjugación electrónica.¹⁰¹

Al igual que en otros polímeros dador-aceptor, los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los copolímeros presentaban una fuerte desactivación de la fluorescencia respecto a sus polímeros de referencia. La emisión de los polímeros **14**, **15** y **16** presentaba la misma tendencia observada en los espectros de absorción, desplazándose al rojo al pasar del **PPP** al **PPF** y al **PPE**, dando lugar a un menor "bandgap" óptico.⁹⁷ A su vez, los espectros de fotoluminiscencia de los copolímeros dador-aceptor se desactiva fuertemente en comparación con sus polímeros de referencia. Aunque la emisión de estos polímeros mostraba también una fuerte desactivación en comparación con sus polímeros de referencia, la transferencia de energía de la cadena principal (**PPX**) al grupo aceptor (**ANT**) no podía ser la responsable, ya que la unidad de antraquinona tiene un "bandgap" óptico mucho mayor que el esqueleto conjugado, por tanto, la transferencia electrónica fotoinducida era un proceso de relajación energéticamente favorable en los tres copolímeros dador-aceptor. En los polímeros **7-11** esta desactivación se intensificaba con el contenido de antraquinona, sugiriendo también la existencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida.^{76,94,95}

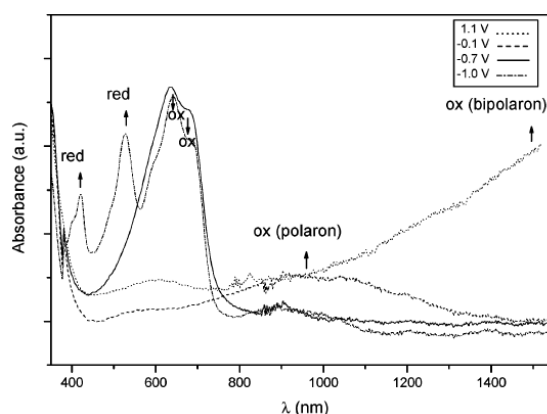


Figura 6. Espectro UV-Vis-NIR de **P(AQ-EDOT)** (**12**) en $\text{CH}_3\text{CN/TBAHFP}$ (0.1 M) a los potenciales: a) 1.1 V (línea de puntos); b) -0.1 V (línea discontinua); c) -0.7 V (línea continua); d) -1.0 V (línea discontinua con puntos). Todos los potenciales frente a Ag/AgCl . Reproducido de la referencia 84.

Fueron realizados distintos estudios fotofísicos con el fin de confirmar la existencia de dicho proceso. Por un lado, los espectros de absorción fotoinducida (PIA) de los copolímeros **14-16** exhibían cationes radicales de larga duración que evidenciaban la separación de carga completa a baja temperatura para los copolímeros de **PPP-ANT** (**15**) y **PPF-ANT** (**16**).⁹⁷ Sin embargo, para **PPE-ANT** (**14**) las cargas fotogeneradas se recombinaban para formar un estado triplete en la cadena principal del copolímero. Este mismo espectro mostró, para el polímero **17**, dos bandas a 1.25 y 0.55 eV debidas a la

¹⁰¹ J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98 (20), 206406.

formación de polarones en la cadena de politiofeno, con unos tiempos de vida media muy largos de 3.2 ms, determinándose un rendimiento del proceso excitón-singlete a polarón del 0.15 % que, aunque era un valor pequeño en comparación con la eficiencia de la desactivación del excitón, fue asociado con una población de portadores de carga atrapados de larga vida.⁷⁹

A su vez, las medidas espectroelectroquímicas UV-vis-NIR del polímero **12** a varios potenciales aplicados,^{84,96} mostraron que la oxidación conduce a una disminución gradual de la intensidad de las bandas del **PEDOT** en favor de la formación de una banda de polarón muy ancha con un máximo de alrededor de 1000 nm. A potenciales aún mayores, la intensidad de esta banda disminuía gradualmente produciéndose la formación simultánea de una banda muy ancha de bipolarón, con un inicio a 800-900 nm y una extensión en la región del IR cercano ($\lambda_{\text{max}} > 1600$ nm). Por otro lado, la disminución gradual del potencial del electrodo de -0.1 a -1.0 V genera nuevas bandas de absorción totalmente desarrolladas a -1.0 V, con máximos a 420, 527 y 900 nm, las cuales fueron correlacionadas con las bandas de absorción previamente descritas para los aniones radicales de antraquinona (390, 538 y 866 nm) (Figura 6).¹⁰⁰

1.1.2.1.3 Polímeros de "cable doble" con perilenbisimida

Los pigmentos derivados de la diimida del ácido perilentetracarboxílico (**PTCDI** o **PDI**) han sido también objeto de estudio durante los últimos años debido a su alta absorbancia en el visible, buena movilidad electrónica así como una buena estabilidad térmica y a la luz.¹⁰² Estas características lo convierten en un buen candidato para su aplicación en polímeros de "cable doble", empleando esqueletos poliméricos basados en *p*-fenilenvinilideno (**19** y **20**),¹⁰³ 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**) (**21**),^{84,104} *p*-fenilenfluoreno (**22**),¹⁰⁵ carbazol (**23**)¹⁰⁶ y carbazol bitiofeno (**24** y **25**)^{78,107} (Esquema 5).

¹⁰² J. J. M. Halls, R. H. Friend. "Clean Electricity from PhotoVoltaics"; M. D. Archer, R. Hill, Eds.; Imperial College Press: London, **2001**; Capitulo 9, 395.

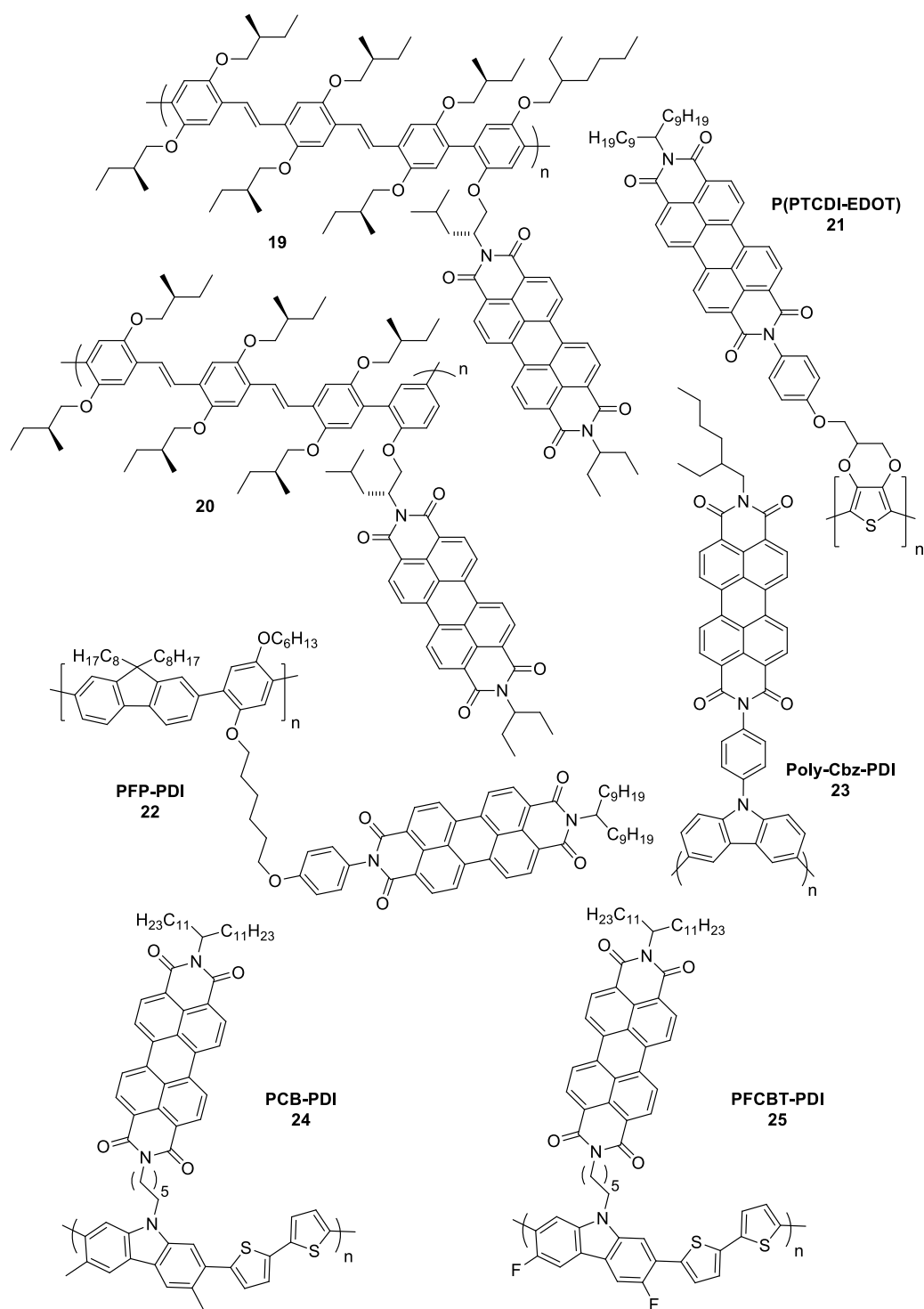
¹⁰³ E. E. Neuteboom, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3907-3918.

¹⁰⁴ J. L. Segura, R. Gómez, E. Reinold, P. Bäuerle. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2345-2348.

¹⁰⁵ R. Gómez, D. Veldman, R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura, R. A. J. Janssen. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2760-2772.

¹⁰⁶ S. Koyuncu, C. Zafer, F. B. Koyuncu, B. Aydin, M. Can, E. Sefer, E. Ozdemir, S. Icli. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*(22), 6280-6291.

¹⁰⁷ A. M. Alsalmeh, A. Ali, B. Alghamdi, A. M. Al-Baradi, A. Iraqi. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 5575-5593.



Esquema 5. Estructuras químicas de distintos polímeros de "cable doble" con el aceptor perilentetracarboxílico diimida (PDI).

La caracterización mediante voltamperometría cíclica de los polímeros presentaba en el régimen de potenciales negativos dos ondas de reducción características de la unidad de **PTCDI** entre -1.05 y -1.26 V (frente a Fc/Fc⁺) o entre -1.29 y -1.47 V (frente a Ag/Ag⁺). A potenciales positivos se podía detectar una onda de oxidación reversible o cuasirreversible perteneciente a la oxidación de los distintos esqueletos poliméricos, con valores de potencial de -0.06 V (frente a Fc/Fc⁺) para **52**,^{84,104} +0.56 V (frente a Fc/Fc⁺) para **22**,¹⁰⁵ +0.95 V (frente a Ag/Ag⁺) para **23**¹⁰⁶ y +0.67 V (frente a Ag/Ag⁺) para **24**.⁷⁸ En el polímero **23**, las ondas de reducción se ensancharon y se desplazaron ligeramente hacia valores más positivos con respecto al monómero, y la onda de oxidación del polímero se convirtió en reversible, desplazándose a su vez a un potencial inferior. Por otro lado, el análisis del flujo de carga de las ondas de ambas unidades en función del espesor de las películas del polímero **21**, permitió determinar la posibilidad de dos mecanismos distintos para el transporte de la carga. Mientras que la deslocalización polarónica y bipolarónica de los portadores de carga en las cadenas conjugadas de **PEDOT** era responsable de una conducción de banda, el transporte de carga para las unidades aceptoras transcurría a través de procesos de salto ("*hopping*"), dando lugar a una dependencia del espesor que es típica de los polímeros redox.¹⁰⁸

Los espectros de absorción de los polímeros consistían en la superposición aproximada de las características de absorción de sus unidades constitutivas, confirmando la mínima interacción entre los cromóforos en estado fundamental, de acuerdo con el comportamiento electroquímico observado. En la región entre 459 y 550 nm se presentaban dos o tres máximos de absorción correspondientes a la unidad de perilenbisimida.

Estas bandas presentaban una característica destacable en el espectro de absorción de **22**,¹⁰⁵ consistente en que la intensidad de la banda vibrónica (0,1) (492 nm) mostraba un incremento respecto a la transición (0,0) (528 nm) (Figura 7a). Esto es típico del apilamiento de los cromóforos **PDI** en los agregados de tipo H, donde los cromóforos están dispuestos cofacialmente. El fuerte acoplamiento vibrónico en este tipo de agregados da como resultado una banda vibrónica intensificada (0,1) en comparación con las moléculas de **PDI** no agregadas.¹⁰⁹⁻¹¹² Un efecto similar fue observado para el polímero **24**,⁷⁸ ya sea por agregación de unidades **PDI** dentro de la propia cadena polimérica o entre unidades **PDI** de diferentes cadenas. Sin embargo, parece que el grado de agregación de los sustituyentes **PDI** dependía del disolvente utilizado, mostrando un mayor efecto en disolución que en estado sólido.

¹⁰⁸ M. Schäferling, P. Bäuerle. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1132-1141.

¹⁰⁹ H. Langhals, R. Ismael. *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1915-1917.

¹¹⁰ W. Wang, L.-S. Li, G. Helms, H. H. Zhou, A. D. Q. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1120-1121.

¹¹¹ T. van der Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9582-9590.

¹¹² J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8530-8531.

Los experimentos de absorción y emisión del polímero **22** en clorobenceno a distintas concentraciones mostraron que la absorción de las bandas de **PDI** era independiente de la concentración en el intervalo de 10^{-4} - 10^{-6} M (Figura 7c).¹⁰⁵ A temperaturas altas los agregados se disociaban, dando como resultado espectros de absorción y emisión más similares a los de derivados de **PDI** no agregados. Sin embargo, incluso a 90 °C, seguía habiendo una cantidad considerable de agregación. A su vez, los espectros de absorción y emisión en estado sólido mostraron mayor grado de agregación incluso que en disolución (Figura 7d y e).

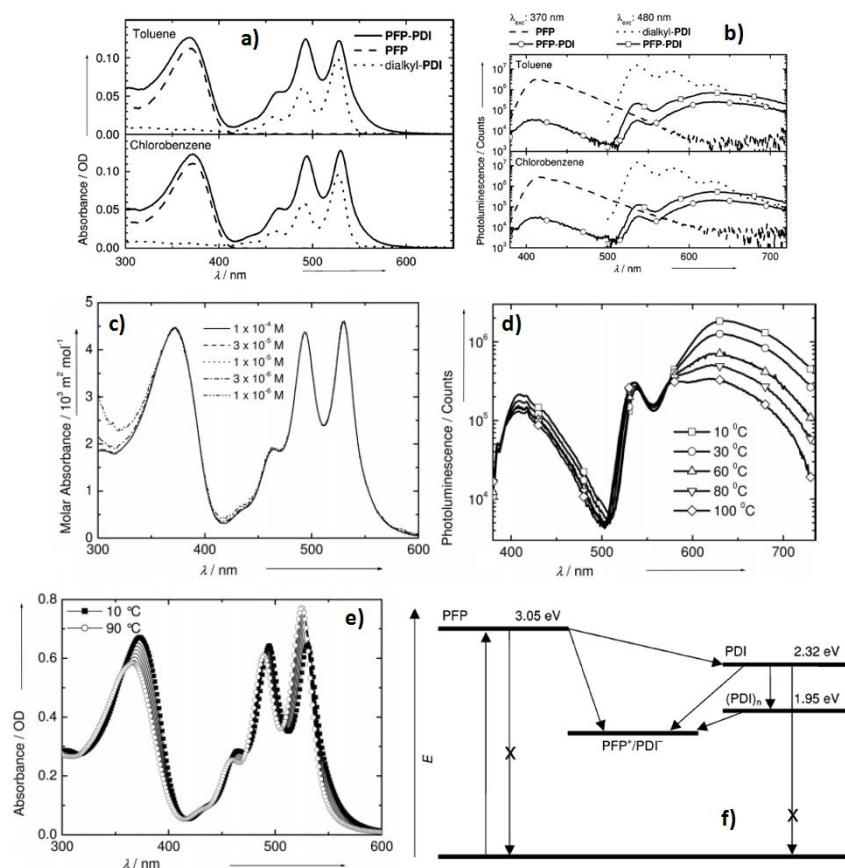


Figura 7. a) Espectros de absorción de **PFP-PDI** junto con referencias **PFP** y dialquil-**PDI** tolueno y clorobenceno. b) Espectros de fotoluminiscencia de **PFP**, dialquil-**PDI** y **PFP-PDI** en tolueno (arriba) y clorobenceno (abajo). c) Espectros de absorción dependientes de la concentración de **PFP-PDI** en clorobenceno. (d, e) Dependencia espectral de la temperatura de una solución de **PFP-PDI** en el clorobenceno: (d) Espectros de fotoluminiscencia; (e) Espectros de absorción. f) Diagrama de Jablonski que muestra los estados excitados singlete más bajos en energía de **PFP**, de **PDI** no agregado, de los agregados **(PDI)_n**, y el estado de separación de carga entre **PFP** y **PDI**. La energía del estado de separación de carga se ve afectada por la polaridad del disolvente. Las flechas (sin cruces) muestran los principales procesos que ocurren tras la fotoexcitación de **PFP**. Reproducido de la referencia 105.

Por otro lado, los espectros de absorción UV-Vis de los polímeros presentaban las bandas de absorción correspondientes a la transiciones π - π^* de los distintos esqueletos

poliméricos entre 302 y 470 nm. En los polímeros **19** y **20**,¹⁰³ el máximo de absorción para **19** estaba ligeramente desplazado al rojo en comparación con el de **20**, como resultado de la diferente topología en los anillos de fenileno que conectan los segmentos oligo(*p*-fenilenvinileno) (**PPV**), dando lugar a una conjugación ligeramente más eficaz en la topología *para*- frente a la *meta*-. A su vez, los espectros de absorción en disolución mostraban un pequeño desplazamiento al azul al aumentar la temperatura, lo cual es comúnmente observado para los derivados **PPV** dialcoxi sustituidos.¹¹³

El máximo de absorción del esqueleto carbazol-bitiofeno del polímero **24** a 392 nm en disolución aparecía desplazada al rojo unos 15 nm en estado sólido, indicando una mejor deslocalización electrónica y un esqueleto polimérico más plano en película.⁷⁸ La introducción de átomos de flúor en los anillos bencénicos de la unidad de carbazol condujo a la obtención del polímero **25**,¹⁰⁷ el cual mostraba un ensanchamiento de la banda de absorción de la cadena polimérica, produciéndose la superposición de esta banda con las correspondientes a la unidad de **PDI**, las cuales eran detectadas como hombros en la banda de la cadena conjugada. Cabe destacar en este polímero la presencia de una nueva banda en el espectro a 916 nm con un hombro a 949 nm, que podría ser debida a una transferencia de carga intramolecular entre las unidades **PDI** y el esqueleto polimérico. Este mismo proceso también era observado en el espectro de absorción de **21**,^{84,104} con una nueva banda de absorción a 750 nm.¹¹⁴

Las propiedades de fotoluminiscencia de los polímeros mostraban una fuerte desactivación de la emisión con respecto a los polímeros de referencia sin unidades de **PDI**, como consecuencia de procesos de transferencia electrónica fotoinducida. El espectro de emisión **PPF-PDI (22)**¹⁰⁵ mostró tres máximos, uno a 415 nm del esqueleto de **PPF**, otro a 535 nm del **PDI** no agregado y finalmente, una banda ancha alrededor de 630 nm característica de los agregados H basados en **PDI** (Figura 7b).¹¹⁵⁻¹¹⁸ La mayor agregación fue observada en tolueno y la menor en diclorometano. En el polímero **24**,⁷⁸ la desactivación casi completa del excitón y la supresión de la fluorescencia era debido a la rápida transferencia de carga desde la cadena principal del polímero a sus sustituyentes **PDI**, conduciendo a la formación de estados de carga metaestables de larga duración. Sin embargo, para su polímero análogo (**25**)¹⁰⁷ con átomos de flúor no se observó la completa desactivación de la fluorescencia, lo cual quizás era debido a que la presencia de los sustituyentes flúor en la unidad de carbazol puede impedir la transferencia completa de electrones desde la cadena polimérica a las unidades de **PDI**. Con el fin de estudiar los posibles procesos de transferencia electrónica fotoinducida se llevaron a cabo otros

¹¹³ E. Peeters, A. Delmotte, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer. *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 493-496.

¹¹⁴ J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N. G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle. *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 985-995.

¹¹⁵ H. Langhals, J. Gold. *J. Prakt. Chem.*, **1996**, 338, 654-659.

¹¹⁶ W. Wang, J. J. Han, L.-Q. Wang, L.-S. Li, W. J. Shaw, A. D. Q. Li. *Nanolett.*, **2003**, 3, 455-458.

¹¹⁷ A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4594-4601.

¹¹⁸ E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen. *J. Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 217-222.

estudios fotofísicos como dicroísmo circular, espectroelectroquímica o absorción fotoinducida (PIA).

Las medidas de dicroísmo circular (CD) de los polímeros **19** y **20** establecieron que las unidades lateralesceptoras se disponen paralelas al esqueleto polimérico con una orientación helicoidal preferente.¹⁰³ La razón de tal disposición era probablemente debida a las interacciones entre los fragmentos enantioméricamente puros que conectan las unidades perilenbisimida con el esqueleto y la cadena solubilizante enantioméricamente pura injertada en este último. Esta disposición provoca un fuerte acoplamiento de los cromóforos dador-aceptor, dando como resultado una transferencia de carga fotoinducida ultrarrápida tanto en disolución como en estado sólido, lo cual fue también justificado a través de la casi completa desactivación de la fluorescencia en ambos polímeros.

Los experimentos de absorción fotoinducida (PIA) en disolución y en estado sólido para los polímeros **19** y **20**,¹⁰³ así como en película a 80 K y 77 K para **22**¹⁰⁵ y **24**,⁷⁸ respectivamente, mostraron claramente las absorciones características de los aniones radicales de **PDI**, con máximos a 1.72, 1.54 y 1.28 eV para **22** y **24**. También era visible una banda a 0.5 eV perteneciente al catión radical del **PFP**¹¹⁹ de **22**, otra banda entre 0.5 y 1.0 eV del esqueleto carbazol-bitiofeno de **24** y la correspondiente al esqueleto de **PPV** de **19** y **20**. Esto demostraba que era posible la transferencia electrónica fotoinducida desde el esqueleto polimérico a la unidad aceptora en estos polímeros. Sin embargo, para **19** y **20** la recombinación de carga también podría ser demasiado rápida para aplicaciones fotovoltaicas y, para **22**, no fue posible cuantificar dicho proceso al existir más procesos implicados en la desactivación del estado excitado (Figura 7f).

Finalmente, los estudios espectroelectroquímicos en película de **21**^{84,104} y **23**¹⁰⁶ a diferentes potenciales aplicados, mostraron que la oxidación del esqueleto daba como resultado una disminución de la absorción correspondiente al sistema conjugado en estado neutro, y la aparición simultánea de bandas debido a la formación del estado polarón y bipolarón del esqueleto conjugado (1000 nm y por encima de 1600 nm, respectivamente, para **21**). Por otro lado, la reducción producía primero la formación de los aniones radicales de la unidad de **PDI** (máximos de absorción a 564, 718 y 804 nm a potenciales entre -0.56 y -0.72 V para **23**) y, a potenciales más negativos, los correspondientes dianiones radicales (máximos de absorción a 529, 561 y 638 nm a potenciales más negativos de -0.72 V para **23**), mientras que la intensidad de los picos de absorción de los aniones radicales disminuía.

¹¹⁹ a) W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6692-6696. b) J. Salbeck. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 340, 169-195. c) F. Würthner, A. Sautter. *Chem. Commun.*, **2000**, 445-446.

1.1.2.1.4 Polímeros de "cable doble" con otros grupos aceptores.

Otros aceptores como ftalocianinas de Ni(II) con grupos atractores de electrones alquilsulfonilo o triazol, ftalimida, naftalimida y viológeno han sido empleados, con menor frecuencia, en la síntesis de polímeros de "cable doble" con esqueletos poliméricos como politiofeno (**26** y **27**),¹²⁰ PEDOT (**28-30**)^{121,122} o poli-*p*-fenilenfluoreno (**31-35**)¹²³ (Esquema 6).

Los estudios electroquímicos de los polímeros mostraron el carácter anfótero de estos materiales. Los voltamogramas cíclicos de los polímeros **28-30**^{121,122} mostraban una onda reversible a -1.94 V (frente al par Fc/Fc⁺) para **28**, dos ondas reversibles a -1.11 y -1.51 V para **29** y otras dos ondas reversibles a -0.75 y -1.30 V para **30**, todas ellas correspondientes a la reducción de los grupos aceptores ftalimida, naftalimida y viológeno, respectivamente todos los potenciales. A potenciales más positivos fue detectada la onda de oxidación del esqueleto de PEDOT a -0.56 y -0.50 V para **28** y **29**, respectivamente. Para el polímero **30** no se pudo determinar este potencial porque la transferencia de electrones del sistema redox lateral tenía lugar en el mismo intervalo de potencial que la carga del esqueleto polimérico. En los polímeros **31-35**,¹²³ a potenciales positivos, era detectada una onda cuasi-reversible relativamente amplia con un potencial de oxidación de inicio en torno a +0.53 V (frente a Fc/Fc⁺), asignada al dopado-*p* de la cadena conjugada de poli-*p*-fenilenfluoreno. Sin embargo, no se pudieron detectar procesos de reducción bajo las condiciones experimentales empleadas. En todos los casos, las unidades constitutivas conservaban sus características individuales.

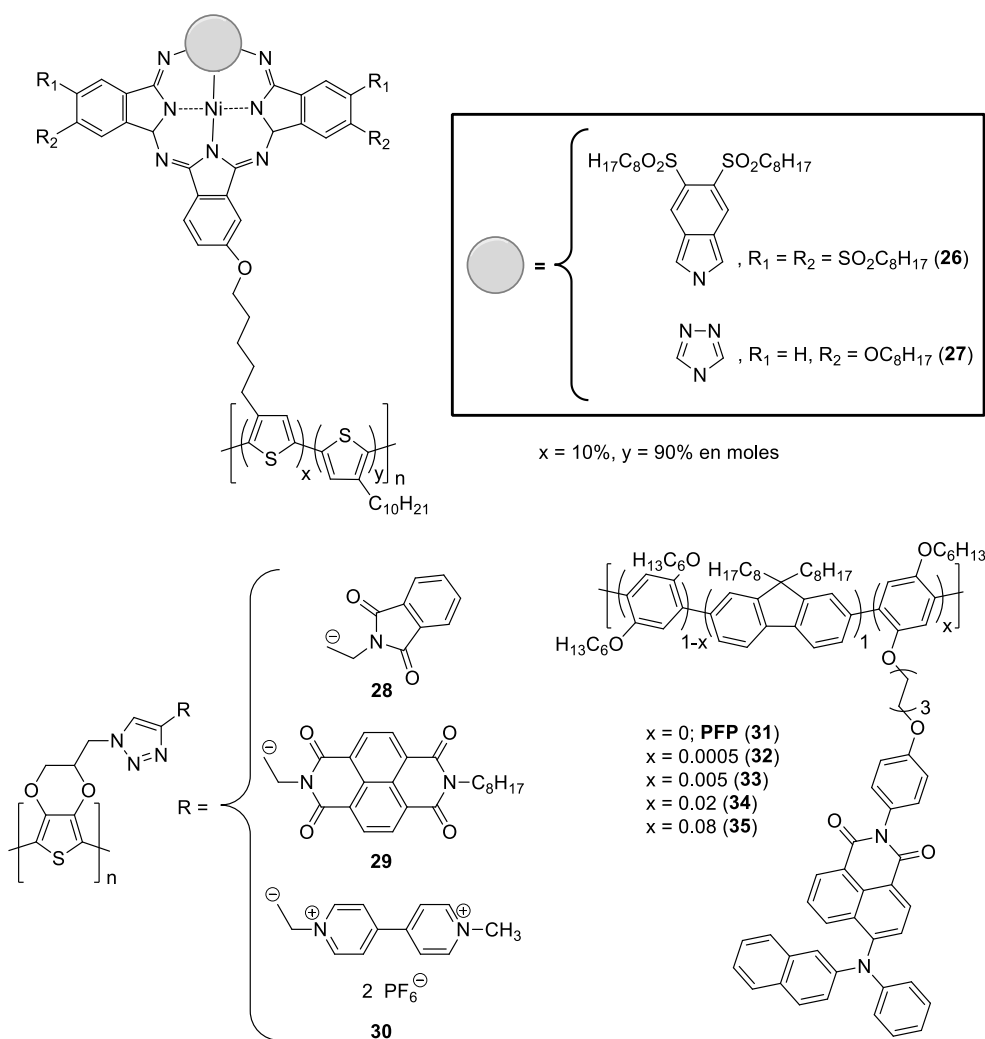
Los estudios de absorción UV-vis de los polímeros presentaban la superposición de las bandas de absorción de las unidades constitutivas. Los polímeros **26** y **27**,¹²⁰ mostraban la típica banda Q dividida a 640 y 430 nm, característica de las ftalocianinas no simétricas, con un importante ensanchamiento y un ligero cambio al azul respecto a su correspondiente monómero, indicando que el resto ftalocianina está próximo al esqueleto polimérico, cuya transición π - π^* era visible a 437 nm. En los polímeros **31-35**,¹²³ se observaba un máximo a 375 nm atribuido a la transición de la cadena de poli-*p*-fenilenfluoreno, así como una absorción residual del cromóforo lateral con un máximo a alrededor de 469 nm.

¹²⁰ M. V. Martínez-Díaz, S. Esperanza, A. de la Escosura, M. Catellani, S. Yunus, S. Luzzati, T. Torres. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8475-8478.

¹²¹ H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, J. L. Segura, R. Blanco, R. Gómez, P. Bäuerle. *Tetrahedron*, **2011**, 67, 1114-1125.

¹²² H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, R. Blanco, J. L. Segura, P. Bäuerle. *Chem. Commun.*, **2008**, 1320-1322.

¹²³ C. Coya, R. Blanco, R. Juárez, R. Gómez, R. Martínez, A. de Andrés, Á. L. Álvarez, C. Zaldo, M. M. Ramos, A. de la Peña, C. Seoane, J. L. Segura. *Eur. Polym. J.*, **2010**, 46, 1778-1789.



Esquema 6. Estructuras químicas de distintos polímeros de "cable doble" con otros grupos aceptores.

Como era de esperar, todos los polímeros mostraban la desactivación de la fluorescencia en sus espectros de emisión. Los polímeros **31-35** presentaban la misma emisión azul del **PFP** ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), con máximo a 420 nm, junto con una pequeña emisión asociada con el grupo naftalimida que alcanza su máximo a 622 nm.¹²³ Se observaba una desactivación de la emisión azul (420 nm) al aumentar la concentración de naftalimida, así como un pequeño aumento de la banda a 622 nm, lo cual podía ser explicado mediante una transferencia de energía de Föster desde el esqueleto de polímero a la unidad de naftalimida, como consecuencia de la superposición entre el espectro de absorción de la naftalimida y el espectro de emisión de esqueleto de PFP. Además, dado que la absorbancia es mayor para la estructura **PFP** que para el cromóforo naftalimida a la longitud de onda de excitación de la PL (370 nm), casi todos los fotones incidentes son absorbidos por la cadena principal de **PFP**, indicando que esta transferencia energía de Föster era muy eficiente. Con respecto a la emisión en estado sólido, la banda azul casi

desaparecía al aumentar el contenido de naftalimida y los espectros estaban dominados por una banda ancha en el naranja (500-650 nm) no observada en disolución, con un máximo a 524 nm para **32** ($x = 0.0005$) que se desplazaba al rojo al aumentar la concentración de naftalimida (549 nm para **35** ($x = 0.08$)). A su vez, la transferencia de energía tenía un efecto más fuerte en películas delgadas que en disolución debido a interacciones intermoleculares más fuertes en estado sólido.¹²⁴ Los rendimientos cuánticos de PL en películas delgadas mostraron que la introducción de naftalimida disminuye drásticamente la eficiencia de la emisión debido a la presencia de un proceso competitivo de transferencia electrónica fotoinducida.

Finalmente, los estudios de absorción fotoinducida FTIR de **26** y **27** mostraron la formación de estados cargados, siendo más eficiente al irradiar en la región de absorción de la ftalocianina que demostraba la doble función de las unidades aceptoras laterales, como sensibilizador del esqueleto de politiofeno (efecto antena) y como fotorreceptor activo.¹²⁰

I.1.3. Polímeros conjugados de tipo D- π -A.

Otro tipo de polímeros D-A distintos de los polímeros de "cable doble" son los polímeros π conjugados que comprenden alternadamente unidades dadoras (D) y aceptoras (A) de electrones, conocidos como copolímeros de bloques de tipo D- π -A. Las interacciones intra- e intermoleculares entre unidades dadoras y aceptoras pueden conducir al autoensamblaje en estructuras ordenadas y al fuerte apilamiento de las cadenas poliméricas, que favorecen el transporte de portadores de carga.¹²⁵ La gran facilidad en el ajuste de los niveles de energía HOMO y LUMO mediante un cuidadoso diseño y selección de las unidades moleculares dadoras y aceptoras,¹²⁶ permite que los niveles HOMO y LUMO estén localizados en las unidades dadoras y aceptoras, respectivamente,¹²⁷ dando lugar a fuertes bandas de absorción que consisten en una transferencia de carga intramolecular (TCI) de baja energía¹²⁸ que se deslocaliza a lo largo del esqueleto polimérico, así como una transición π - π^* de mayor energía. A su vez, la TCI crea un mayor carácter de doble enlace entre las unidades D-A planarizando el

¹²⁴ F. Cacialli, R. H. Friend, C.-M. Bouché, P. Le Bamy, H. Facoetti, F. Soyer, P. Robin. *J. Appl. Phys.*, **1998**, 83, 2343-2356.

¹²⁵ X. Guo, S. R. Puniredd, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8404-8407.

¹²⁶ a) J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1691-1699. b) H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 1377-1383.

¹²⁷ a) S. C. Lan, P. A. Yang, M. J. Zhu, C. M. Yu, J. M. Jiang, K. H. Wei. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 1132-1140. b) L. Pandey, C. Risko, J. E. Norton, J.-L. Brédas, *Macromolecules*, **2012**, 45, 6405-6414. c) Z. G. Zhang, J. Z. Wang. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 4178-4187.

¹²⁸ Q. T. Zhang, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5355-5362.

esqueleto, lo que aumenta la longitud de conjugación efectiva y disminuye el "bandgap".¹²⁹

Esta estrategia ha demostrado ser eficiente para adaptar las propiedades de los polímeros conjugados en aplicaciones como transistores orgánicos de efecto campo (OTFTs) y células solares poliméricas (PSCs). A continuación, se dará una breve descripción de la estructura, funcionamiento, arquitecturas y modos de operación de los OFETs construidos con este tipo de polímeros conjugados, que guardan una mayor relación con los polímeros obtenidos y estudiados en el segundo apartado del Capítulo 1 de esta Tesis.

I.1.3.1 Transistores de efecto campo (FETs).

I.1.3.1.1 Estructura, funcionamiento y modo de operación.

El transistor es el elemento básico de los modernos dispositivos electrónicos, empleado para amplificar y cambiar las señales electrónicas.¹³⁰ El primer transistor basado en germanio fue fabricado por John Bardeen, Walter Houser Brattain y William Bradford Shockley en los Laboratorios Bell en 1947, por lo cual recibieron el Premio Nobel de Física en el año 1956. Inicialmente, estos dispositivos estaban constituidos por materiales inorgánicos, pero el auge exponencial desarrollado en la investigación en este campo desde entonces llevó a la fabricación del primer transistor de efecto campo basado en un semiconductor orgánico en el año 1986.¹³¹

Un transistor de efecto campo (FET) típico está compuesto de tres componentes principales (Figura 8):

a) Tres electrodos, llamados colector, emisor y base, compuestos de un material conductor. Los dos primeros están en contacto con la capa semiconductora, a la cual inyectan cargas, y están separados por un canal de anchura W y de longitud L . Normalmente están compuestos de metales con un alto valor de función de trabajo, como el oro, aunque también se emplean polímeros conductores (**PEDOT:PSS**,¹³² **PEDOT**: poliestireno ácido sulfónico o **PANI** dopado) o nanopartículas metálicas.¹³³ El electrodo base puede ser un metal, un polímero conductor o silicio altamente dopado que funciona simultáneamente como sustrato y electrodo base.

¹²⁹ a) J. Roncali. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-206. b) J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1700-1708.

¹³⁰ C. R. Kagan, P. Andry. *Thin-Film Transistors*. Marcel Dekker. New York, **2003**.

¹³¹ A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210-1212.

¹³² A. Luzio, C. Musumeci, C. R. Newman, A. Facchetti, T. J. Marks, B. Pignataro. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1061-1069.

¹³³ Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3266-3267.

b) Una capa de un material dieléctrico que aísla el electrodo base. Se usan materiales inorgánicos, como por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 y Si_3N_4 , o poliméricos, como polimetilmetacrilato (**PMMA**), polímidas, poliestireno o poli(4-vinilfenol) (**PVP**).

c) Un semiconductor, orgánico (OFETs) o inorgánico, que actúa como el elemento de conductancia variable.

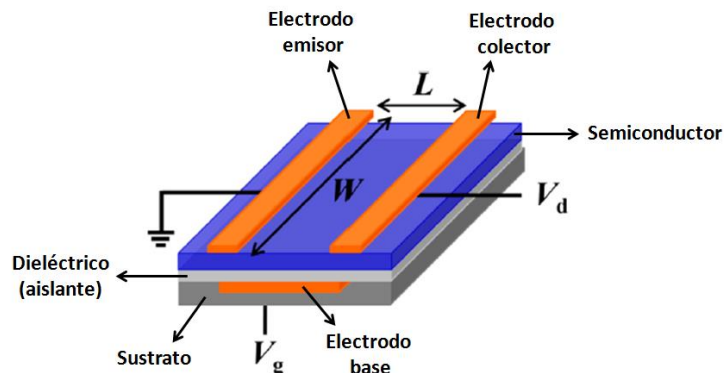


Figura 8. Representación esquemática de un OFET: V_g , voltaje base; V_d , voltaje colector; L , longitud del canal; W , ancho del canal. Figura obtenida y modificada de la referencia 134.

En un transistor de efecto campo (FET), la aplicación de un voltaje en el electrodo base (V_g) produce un campo eléctrico que permite controlar la corriente que atraviesa el semiconductor conectado a los electrodos emisor y colector (Figura 9). Al aplicar un V_g negativo los orbitales HOMO y LUMO aumentan su energía, de manera que el HOMO se alinea con el nivel de Fermi del metal, provocando la formación de un canal de conducción de huecos en la interfase dieléctrico-semiconductor (conducción de tipo "p"; Figura 9 arriba) y un aumento dramático de la corriente emisor-colector (I_{SD}) como consecuencia del voltaje (V_d) aplicado entre ellos. Por el contrario, al aplicar un V_g positivo los orbitales frontera se estabilizan quedando el LUMO alineado con el nivel de Fermi, de manera que los electrones fluyen desde el metal al LUMO (conducción de tipo "n"; Figura 9 abajo) y la corriente emisor-colector en el canal conductor es controlada por el voltaje base. Por tanto, la polaridad del portador de carga en el canal conductor determina si el semiconductor es de tipo "p", de tipo "n" o ambipolar.

¹³⁴ X. Guo, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **2014**, 114 (18), 8943-9021.

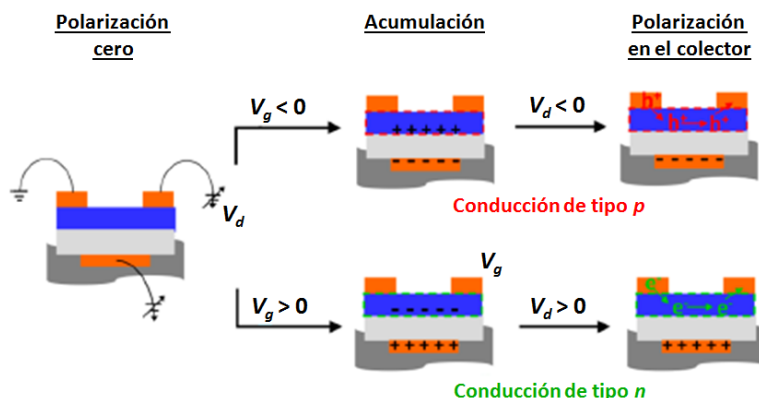


Figura 9. Esquema del funcionamiento de un OFET mediante conducción de tipo "p" y "n" (o canal). Figura obtenida y modificada de la referencia 134.

Los parámetros de rendimiento pueden ser obtenidos de las representaciones I-V (intensidad vs. potencial), con dos regímenes de transporte: uno lineal a baja corriente (I_{SD}) y otro de saturación, donde la corriente es independiente del voltaje aplicado (V_d). Ambos pueden ser descritos mediante las ecuaciones:

Régimen lineal:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C V_d (V_g - V_T - \frac{1}{2} V_d)$$

Régimen de saturación:

$$I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C (V_g - V_T)^2$$

Donde L es la longitud del canal o transistor, W es la anchura, C es la capacitancia por unidad de área del dieléctrico, V_g es el voltaje base y V_d el voltaje aplicado entre el emisor y el colector.

Los tres parámetros críticos de rendimiento obtenidos son:¹³⁵

- Movilidad de los portadores de carga, μ , que es una medida de su velocidad al desplazarse en la capa activa por unidad de campo eléctrico ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).
- La relación de modulación de corriente, I_{on}/I_{off} , que es la relación de intensidades de corriente emisor-colector entre los estados conductor y aislante, decir, cuando la polarización de la base es máxima (I_{on}) y cuando no hay polarización (I_{off}). Este

¹³⁵ C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436-4451.

parámetro es un indicador de la pureza del material y su susceptibilidad al dopaje en su entorno.

- Potencial umbral, V_T , es el valor de potencial mínimo necesario para crear cargas móviles en la interfase dieléctrico-semiconductor, o aquel en el cual el efecto campo está operativo.

I.1.3.1.2. Arquitecturas de los dispositivos.

Los transistores pueden ser construidos con distintas arquitecturas en función de si el electrodo base está en la parte superior o inferior (en relación al sustrato) y de la naturaleza física del semiconductor (Figura 10).

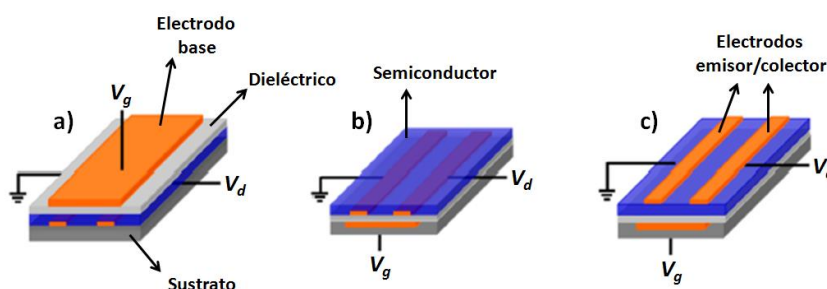


Figura 10. Diferentes arquitecturas en OFETs: a) Base arriba/contactos abajo (TGBC), b) Base abajo/contactos abajo (BGBC) y c) base abajo/contactos arriba (BGTC). Figura obtenida y modificada de la referencia 134.

Existen fundamentalmente tres arquitecturas en los dispositivos: “base arriba/contactos abajo” o TGBC (Figura 10a), “base abajo/contactos abajo” o BGBC (Figura 10b) y “base abajo/contactos arriba” o BGTC (Figura 10c). De las tres, las arquitecturas BGTC y TGBC son las que mejores resultados proporcionan, lo cual se atribuye al mejor contacto entre el semiconductor orgánico y los electrodos.¹³⁶

Existen muchos factores que influyen en el rendimiento de un FET como la estructura química de los materiales y su pureza, el autoensamblado supramolecular, la naturaleza de las interfases semiconductor-dieléctrico y semiconductor-electrodo, la estructura del dispositivo e incluso sus dimensiones. Por tanto, es necesario el control de todos estos parámetros para maximizar el rendimiento.

¹³⁶ C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1573-1583.

1.1.3.2 Polímeros conjugados de tipo D- π -A para OFETs.

Existen varios requisitos importantes cuando se consideran los polímeros π conjugados para su aplicación en dispositivos semiconductores:

- Orbitales moleculares frontera (OMF) adecuados:

La OMF adecuados son necesarios para formar contactos óhmicos con electrodos y facilitar la inyección de carga.

En los FETs de canal p , el orbital molecular HOMO del semiconductor orgánico debe alinearse con los niveles de Fermi de electrodos, tales como Au o Ag, para que se produzca una inyección eficaz de huecos desde los electrodos metálicos a la película de semiconductor. La ventana empírica del potencial de ionización (asociado con el nivel de energía del HOMO) para un rendimiento óptimo debe estar en el rango de -4.8 a -5.5 eV.^{137,138} Los valores más altos conducen a una considerable disminución de las corrientes y a un deterioro en la duración del dispositivo, y los valores más bajos conducen a sustanciales barreras de inyección de carga y, por tanto, a una baja movilidad.

Sin embargo, para los FETs de canal n , es el orbital molecular LUMO el que debe coincidir con los niveles de Fermi para una inyección óptima de electrones en el LUMO) del semiconductor. La afinidad electrónica (asociado con el nivel de energía del LUMO) ideal del semiconductor debe estar en el rango de -3.6 a -4.5 eV,^{139,140} ya que los valores bajos no permitirían la inyección eficiente de electrones y los valores demasiado altos pueden comprometer su estabilidad bajo condiciones ambientales.

- Alto grado de planaridad del esqueleto y buen solapamiento intermolecular de los orbitales π :

En semiconductores orgánicos el transporte de carga intramolecular ocurre a través de los orbitales π obtenidos por solapamiento de los orbitales " p " parcialmente ocupados de los átomos del esqueleto, por tanto, el solapamiento debe ser lo mayor posible ya que afecta significativamente a la movilidad de los portadores de carga. Este solapamiento disminuye al aumentar los ángulos diedros entre las unidades de la cadena polimérica debido a la pérdida de planaridad en el esqueleto.¹⁴¹ Por tanto, para mejorar la movilidad intramolecular son necesarios bloques de construcción con un impedimento estérico

¹³⁷ I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1091-1109.

¹³⁸ I. Osaka, R. D. McCullough. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202-1214.

¹³⁹ J. Zaumseil, H. Sirringhaus. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296-1323.

¹⁴⁰ B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259-15278.

¹⁴¹ J. L. Brédas, G. B. Street, B. Themans, J. M. André. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 1323-1329.

mínimo y semiconductores con una gran planaridad.¹⁴² A su vez, la planarización del esqueleto puede alterar en gran medida los niveles de energía de los orbitales moleculares frontera, conduciendo a una inyección de carga más fácil.

Por otro lado, el salto intermolecular de la carga es el factor limitante que determina la movilidad de los portadores de carga a nivel macroscópico en estado sólido^{141,143} y, depende de la simetría del empaquetamiento cristalino.¹⁴⁴ En este sentido, un empaquetamiento lamelar tridimensional con apilamiento π - π cercano es beneficioso para el salto intermolecular de la carga. Para lograrlo, las macromoléculas deben tener un alto grado de planaridad en el esqueleto que promueve el autoensamblaje en estructuras ordenadas.

– Apropiada morfología y microestructura de la película:

Las películas de semiconductor deben ser continuas y ordenadas y por tanto, tener altos grados de cristalinidad para permitir un transporte eficiente de la carga,^{137,142,145} lo cual ha guiado los esfuerzos sintéticos en el campo de los materiales en los últimos años.^{137,138,146,147}

En las películas depositadas en fase vapor, para conseguir una alta movilidad deben tener dominios bien conectados, alineados y altamente orientados, de tal manera que la dirección de transporte en los granos de la película policristalina sea paralela a la superficie del dieléctrico, ya que los límites de grano mal conectados y alineados actúan como sitios de captura de carga dificultando el transporte. Las películas obtenidas en disolución presentan una menor cristalinidad, con dominios amorfos que originan menores valores de movilidad de cargas.¹⁴⁸

En los polímeros, el peso molecular tiene un profundo impacto en la morfología de la película y su microestructura, de manera que un alto peso molecular suele producir límites de grano reducidos, con mejores conectividades entre dominios y ordenamientos de rango más largo, que dan como resultado una mejor movilidad.^{148,149}

¹⁴² M. Mas-Torrent, C. Rovira. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.

¹⁴³ N. E. Jackson, B. M. Savoie, K. L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen, M. A. Ratner. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10475-10483.

¹⁴⁴ J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 5804-5809.

¹⁴⁵ J. E. Anthony. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028-5048.

¹⁴⁶ I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney. *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328-333.

¹⁴⁷ C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1859-1880.

¹⁴⁸ R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519-1522.

¹⁴⁹ X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, Y. Hu, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, A. Facchetti, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1405-1418.

Recientemente se han aplicado numerosos métodos para controlar la morfología de las películas finas, como por ejemplo el tratamiento térmico (templado o "annealing").^{146,150}

– Solubilidad y procesabilidad de los materiales:

La procesabilidad es una cuestión clave, ya que para poder obtener dispositivos plenamente rentables es necesario que los semiconductores puedan depositarse para formar películas de alto rendimiento mediante técnicas de procesamiento basadas en disoluciones. Para conseguir tal procesabilidad, la estrategia comúnmente empleada es la funcionalización de los sistemas π conjugados con cadenas solubilizantes. Sin embargo, debe mantenerse un equilibrio a la hora de introducir grupos solubilizantes al esqueleto polimérico sin comprometer las propiedades electrónicas, ya que dichas cadenas pueden introducir impedimentos estéricos desfavorables que pueden reducir la conjugación y el orden.

– Pureza química:

Las impurezas pueden actuar como trampas para las cargas en la película de semiconductor, dando como resultado una disminución de la movilidad media. También pueden comportarse como agentes dopantes, aumentando la conductividad de la película en el estado aislante, lo que provoca grandes pérdidas de corriente y potencia, así como bajos valores de la relación I_{ON}/I_{OFF} . Por tanto, la pureza química del semiconductor es un factor crucial para aplicaciones en OFETs. Los métodos de purificación son eficaces para moléculas pequeñas, pero la obtención de materiales poliméricos de alta pureza es todavía un gran reto.

– Estabilidad:

Otro requisito importante es la estabilidad de los parámetros característicos de un OFET (μ , V_T y I_{ON}/I_{OFF}) con el paso del tiempo. Un problema comúnmente encontrado en los OFETs es el desplazamiento del valor del potencial umbral (TVS),^{151,152} que provoca un atrapamiento de cargas en la interfase dieléctrico/semiconductor y la histéresis en las curvas I_D-V_D e I_D-V_G . A su vez, la falta de estabilidad frente a la oxidación, muy presente en semiconductores de tipo n , limita el tiempo de vida del dispositivo, incluso aunque éste se encapsule, ya que este procedimiento es perecedero.

¹⁵⁰ K. C. Dickey, J. E. Anthony, Y.-L. Loo. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1721-1726.

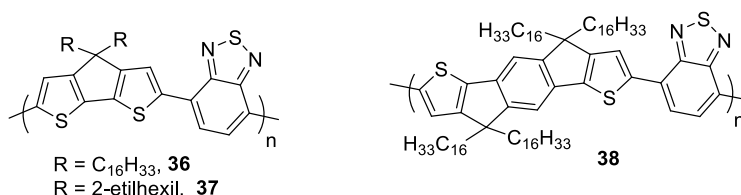
¹⁵¹ M. Matters, D. M. De Leeuw, P. T. Herwig, A. R. Brown. *Synth. Met.*, **1999**, 102, 998-999.

¹⁵² A. R. Volkel, R. A. Street, K. Knipp. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 195336/1.

1.1.3.2.1 Polímeros conjugados unidimensionales de tipo D- π -A para OFETs.

Existen una gran variedad de unidades dadoras y aceptoras que han permitido el desarrollo de una gran cantidad de polímeros D- π -A para aplicaciones exitosas en electrónica orgánica. En esta sección, se resumirán los ejemplos más destacados de polímeros D-A unidimensionales y sus resultados en dispositivos OFET.

El ciclopentaditiofeno (**CPDT**, Esquema 7) es uno de los grupos dadores que mejores resultados ha dado en polímeros de tipo D- π -A para aplicaciones en OFETs. Representan una clase de materiales basados en anillos de tiofeno fusionados, en los cuales el átomo puente entre los anillos es un átomo de carbono con hibridación sp^3 que no participa en la deslocalización de electrones a lo largo del esqueleto polimérico y sus sustituyentes están orientados por encima y por debajo del plano del esqueleto polimérico, lo cual puede obstaculizar las interacciones intermoleculares e interrumpir el empaquetamiento, resultando en bajas movilidades.¹⁵³⁻¹⁵⁵



Esquema 7. Estructuras químicas de los copolímeros basados en ciclopentaditiofeno (**CPDT**) (**36**, **37**) e indacenoditiofeno (**IDT**) (**38**).

Inicialmente, los copolímeros de **CPDT** y 2,1,3-benzotiadiazol (**BT**) (**36**, **37**) obtenidos mediante acoplamientos de Suzuki mostraron bajas movilidades de huecos de aproximadamente $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Esquema 7),⁷⁴ pero Müllen y sus colaboradores descubrieron que la optimización de las condiciones de procesamiento y templado ("annealing") conducía a un aumento significativo en el rendimiento de los OFETs. Una muestra de **36** con un peso promedio en número (M_n) de 10 kDa dio lugar a una movilidad de huecos de $0.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, en una película preparada mediante "drop-casting" y templada a 200°C . Este valor llegó a ser de $0.67 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para películas del polímero preparadas por "spin-coating" con una muestra de mayor peso molecular ($M_n = 50 \text{ kDa}$), observándose un drástico aumento de la movilidad con el aumento de peso molecular debido a un mayor grado de cristalinidad. Posteriormente, la preparación de películas del polímero de alto peso molecular mediante "dip-coating" mejoró adicionalmente la organización macroscópica, dando lugar a movilidades de hasta $1.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a lo largo de

¹⁵³ M. Horie, L. A. Majewski, M. J. Fearn, C. Y. Yu, Y. Luo, A. Song, B. R. Saunders, M. L. Turner. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 4347-4355.

¹⁵⁴ S. K. Lee, N. S. Cho, S. Cho, S. J. Moon, J. K. Lee, G. C. Bazan. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 6873-6882.

¹⁵⁵ R. P. Kingsborough, D. Waller, R. Gaudiana, D. Muehlbacher, M. Morana, M. Scharber, Z. G. Zhu. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **2010**, 47, 478-483.

la dirección de recubrimiento y de $0.5\text{--}0.9\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en la dirección perpendicular.^{156,157} Más tarde, este mismo grupo reportó valores de movilidad de huecos de $3.3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para **36** en un OFET, y un impresionante valor de $5.5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en una sola fibra polimérica (Figura 11).^{74,158}

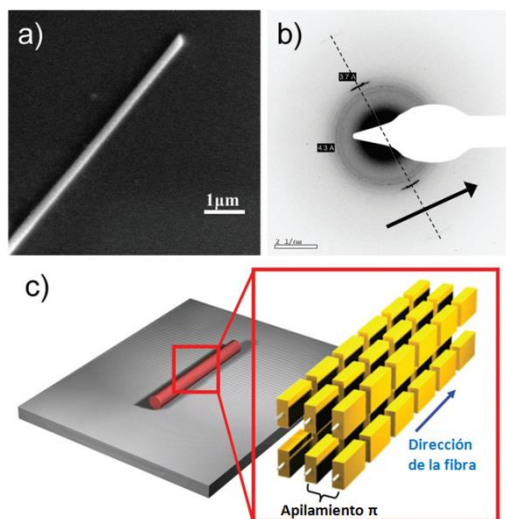


Figura 11. Análisis de una fibra **CDT-BTZ (36)** en HMDS: a) SEM. b) SAED (la flecha indica el eje de la fibra). c) Ilustración esquemática de la organización del polímero en la fibra SVED. Reproducido y modificado de la referencia 158.

En un esfuerzo por planarizar más el esqueleto del polímero, el grupo del profesor McCulloch introdujo el sistema de anillos fusionados de indacenoditiofeno (**IDT**, Esquema 7),¹⁵⁹ que a su vez permitía insertar cuatro cadenas alquílicas dando lugar a materiales altamente solubles y fácilmente procesables, a pesar de su rigidez y planaridad extendida. En comparación con el sistema **CPDT**, el copolímero **IDT** con **BT (38)** mostró mejores propiedades en los OFETs, con una movilidad máxima de huecos de $1.2\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ que se atribuyó a la cristalización a gran escala en películas delgadas. Los estudios de DRX indicaron una distancia de apilamiento π ligeramente mayor para **38** en comparación con su análogo **CPDT (36)**, lo que podría explicar la ligera disminución en la movilidad. Sin embargo, se podría pensar que la optimización del peso molecular y las condiciones de procesado, como en el caso de **36**, podrían mejorar aún más el rendimiento de **38** de una manera similar. A su vez, el polímero **38** mostró una excelente estabilidad ambiente, lo que se atribuyó a su bajo nivel HOMO de -5.4 eV .

¹⁵⁶ M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3472-3473.

¹⁵⁷ H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 209-212.

¹⁵⁸ S. Wang, M. Kappl, I. Liebewirth, M. Müller, K. Kirchhoff, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 417-420.

¹⁵⁹ W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11437-11439.

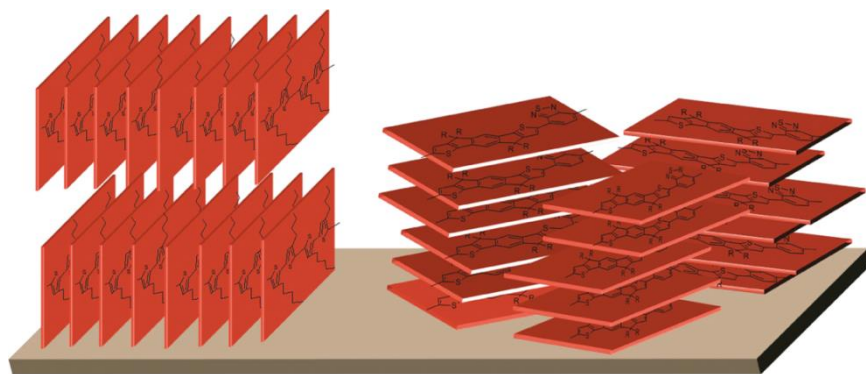


Figura 12. Representación esquemática de las orientaciones preferenciales de los esqueletos poliméricos de dos polímeros diferentes: (izquierda) Estructura lamelar π apilada (sobre el borde de las láminas) en el **P3HT** con una orientación fuera del plano sobre el sustrato y, (derecha) una orientación en el plano (sobre la cara de las láminas) del copolímero **IDT-BT (38)** (ambos observados experimentalmente mediante difracción de rayos X bidimensional de alta resolución de incidencia rasante).^{160,161} Reproducido de la referencia 162.

Los polímeros tienen típicamente una orientación preferencial del esqueleto perpendicular al sustrato, y por tanto, también perpendicular a la dirección del transporte de carga (Figura 12 izquierda).¹⁶³ Sin embargo, otros polímeros, como por ejemplo **36** y **38**, en los cuales el grado de cristalinidad es mucho menor, la orientación del esqueleto no requiere ser perpendicular al sustrato, sino que el plano del esqueleto se encuentra sobre el plano del sustrato (Figura 12 derecha).^{74,159,164} Estos polímeros poseen dipolos orientados perpendicularmente al eje de la cadena principal, y las interacciones entre ellos pueden promover la agregación local y, por tanto, hacer que los esqueletos adyacentes se orienten en una configuración óptima para el salto de la carga. Esta orientación paralela al sustrato podría facilitar un transporte de carga tridimensional, donde el transporte de carga también puede ocurrir perpendicularmente al sustrato en la dirección del apilamiento π , de forma que la pequeña pérdida de orden microscópico es compensada por una gran ganancia de orden macroscópico, de ahí sus buenos resultados en OFETs.

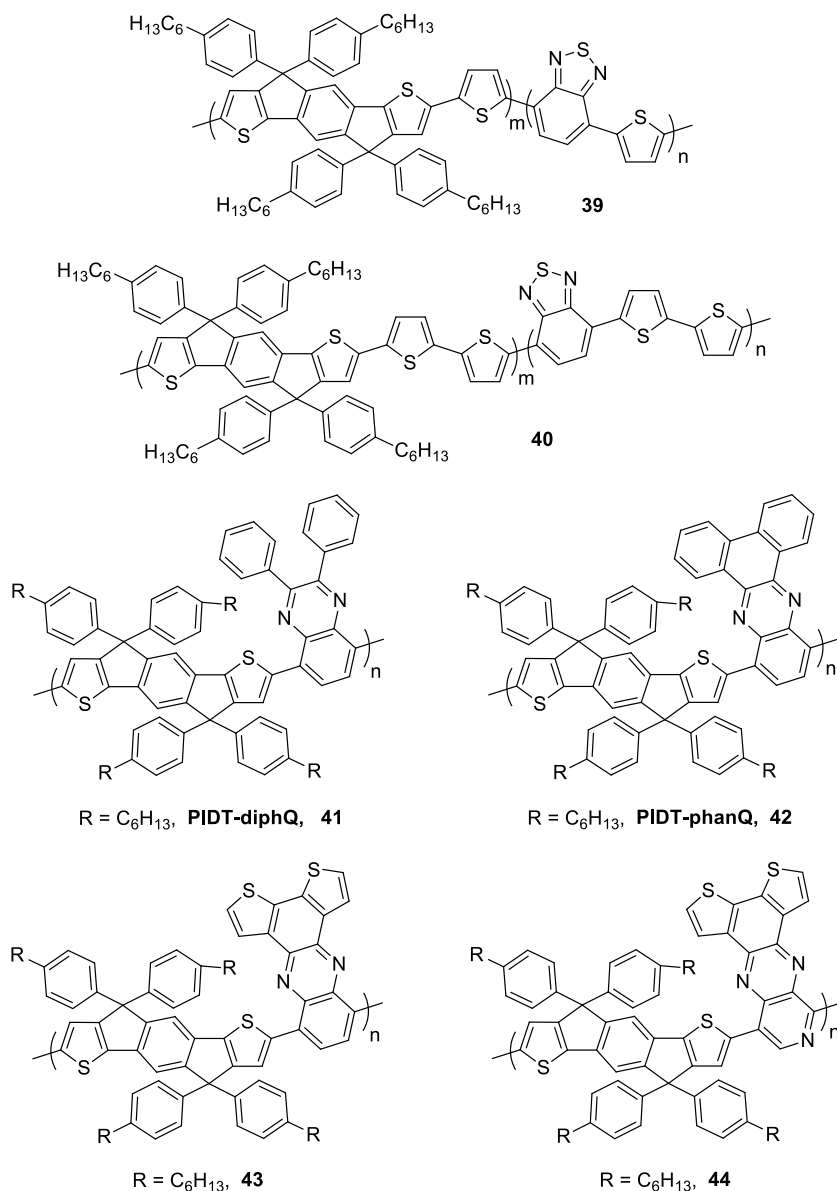
¹⁶⁰ R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney. *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 222-228.

¹⁶¹ H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3272-3275.

¹⁶² I. McCulloch, R. S. Ashraf, L. Biniek, H. Bronstein, C. Combe, J. E. Donaghey, D. I. James, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, W. Zhang. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 714-722.

¹⁶³ H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw. *Nature*, **1999**, 401, 685-688.

¹⁶⁴ H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti. *Nature*, **2009**, 457, 679-686.



Esquema 8. Estructuras químicas de copolímeros basados en indacenoditiofeno (**IDT**) con distintos grupos aceptores (**39-44**).

Otros ejemplos de polímeros D-A empleando la unidad de indacenoditiofeno (**IDT**) son los mostrados en el Esquema 8 (**39-44**). Los copolímeros **39** y **40**, preparados por el grupo de los profesores Ko y Ting mediante polimerización de Stille,¹⁶⁵ presentaban ambos en dispositivos OFET una conducción de tipo "p", con una movilidad de huecos moderada de $7.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 1.3×10^5 para **40**, y de $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ con una mejor relación de 5.6×10^6 para **39**.

¹⁶⁵ C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, B. T. Ko. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12828-12833.

Estudios posteriores demostraron que la naturaleza de los sustituyentes alquílicos en los carbonos puente afecta fuertemente a los rendimientos en OFETs y OPVs de este tipo de copolímeros **IDT-BT** (indacenoditiofeno-benzotiadiazol). Una cadena lineal muy larga es más beneficiosa para OFETs, mientras que las cadenas laterales ramificadas de tipo 2-etilhexil conducen a una separación de fases muy deseable en el polímero proporcionando una mejor eficiencia (PCE) en OPVs.¹⁶⁶

Otros aceptores han sido combinados con el dador **IDT**, como por ejemplo distintas unidades de quinoxalina. Así, Jen y sus colaboradores prepararon los copolímeros **41** y **42** (Esquema 8),¹⁶⁷ cuyas movilidades de huecos fueron medidas en dispositivos OFET con una configuración de dispositivo de base abajo/contactos arriba construidos sobre obleas de silicio con dopado "*n*". Los valores obtenidos fueron de $4.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 10^5 para **41**, y de $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con una relación de 10^6 para **42**. El templado de los dispositivos a 110°C durante 10 minutos bajo atmósfera de nitrógeno produjo la mejora de las movilidades a 1.9×10^{-2} y $2.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para **41** y **42**, respectivamente, con una relación de 10^6 . Esto puso de manifiesto lo observado para otros polímeros D-A, donde el templado de las películas dio lugar a un mejor empaquetamiento de las cadenas poliméricas y a una mejora en la movilidad. Estos mismos autores prepararon dos nuevos copolímeros basados en la misma unidad de **IDT** con aceptores de ditienobenzoquinoxalina (**43**) y ditienobenzopiridopirazina (**44**) (Esquema 8),¹⁶⁸ donde las movilidades de huecos de las películas sin templar mostraban valores similares a los de **41** y **42** después del tratamiento de templado. En esta ocasión, el tratamiento con temperatura solo condujo a pequeñas mejoras en los valores debido a que las cadenas de los copolímero ya poseían un empaquetamiento bastante fuerte en estado prístino.

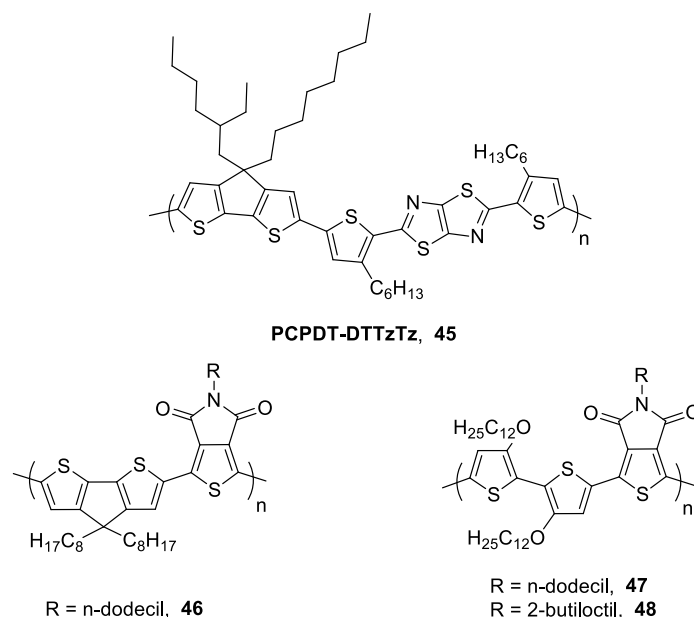
La unidad de ciclopentaditiofeno (**CPDT**) también ha sido copolimerizada con otros grupos aceptores, como por ejemplo, ditiofeno-2,6-diil-tiazolo[5,4-d]tiazol (**DTTzTz**). Así, los grupos de los profesores Vanderzande y Maes prepararon el copolímero **PCPDT-DTTzTz** (**45**) mediante policondensación de Suzuki (Esquema 9),¹⁶⁹ el cual exhibía características típicas de canal *p*, con una movilidad de huecos de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y un pequeño voltaje umbral de alrededor de -14 V . A su vez, la pequeña histéresis en las curvas sugería un alto grado de pureza.

¹⁶⁶ H. Bronstein, D. S. Leem, R. Hamilton, P. Woebkenberg, S. King, W. M. Zhang, R. S. Ashraf, M. Heeney, T. D. Anthopoulos, J. de Mello, I. McCulloch. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6649-6652.

¹⁶⁷ Y. Zhang, J. Y. Zou, H. L. Yip, K. S. Chen, D. F. Zeigler, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2289-2291.

¹⁶⁸ Y. Zhang, J. Y. Zou, H. L. Yip, K. S. Chen, J. A. Davies, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 4752-4758.

¹⁶⁹ S. Van Mierloo, A. Hadipour, M. J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters, J. D'Haen, G. Van Assche, D. M. de Leeuw, T. Aernouts, J. Manca, L. Lutsen, D. J. Vanderzande, W. Maes. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 587-593.



Esquema 9. Estructuras químicas de los copolímeros basados en ciclopentaditiofeno (**CPDT**) o bitiofeno con los aceptores ditiofeno-tiazolo-tiazol (**45**), tieno[3,4-c]pirrolo-4,6-diona (**46**) y tieno-pirrolo-diona (**47** y **48**).

Otro ejemplo fue descrito por Watson y sus colaboradores, copolimerizando ciclopentaditiofeno (**CPDT**) con el aceptor tieno[3,4-c]pirrolo-4,6-diona (**46**) mediante acoplamientos de Stille. A su vez, también prepararon dos copolímeros basados en este mismo aceptor con unidades de bitiofeno (**47** y **48**) (Esquema 9).¹⁷⁰ Las películas delgadas con un espesor de 30-50 nm de los tres copolímeros fueron depositadas sobre sustratos de SiO₂/Si modificados con octiltriclorosilano (OTS8), y los dispositivos se fabricaron empleando la configuración base abajo/contactos abajo, mostrando todos ellos propiedades típicas de transporte de huecos, con movilidades de 7.2x10⁻⁴ y 2.0x10⁻⁴ cm²/Vs. para **47** y **48**. El polímero **46** presentaba una movilidad mejorada con un valor de 8.9x10⁻³ cm²/Vs. y una relación I_{ON}/I_{OFF} mayor de 10⁵.

El átomo de carbono de la posición puente en el **CMDT** e **ID** puede ser reemplazado por otros heteroátomos, dando lugar a otras clases de unidades cuya capacidad dadora será intermedia entre las unidades oligofenil y bitiofeno. A su vez, la rigidez y la coplanaridad de estas nuevas moléculas de tipo escalera pueden conducir a fuertes interacciones en los polímeros finales que mejoran la movilidad de los portadores de carga.

La sustitución de los átomos de carbono puente en **CPDT** e **IDT** por átomos de silicio proporciona los correspondientes siloles (Esquema 10). La introducción del enlace C-Si más largo desplaza las cadenas alquílicas fuera del plano más alejadas del esqueleto

¹⁷⁰ X. G. Guo, H. Xin, F. S. Kim, A. D. T. Liyanage, S. A. Jenekhe, M. D. Watson. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 269-277.

polimérico, pudiendo promover interacciones intermoleculares más fuertes y un apilamiento π más eficiente. A su vez, también provoca una ligera separación de las unidades aromáticas dentro del sistema fusionado que da lugar a una disminución del HOMO debido a una menor deslocalización de los electrones π . Esto podría traducirse en una mayor movilidad de portadores de carga y una mejor estabilidad ambiental. De esta forma, los grupos de los profesores Yang, Scharber y McCulloch encontraron movilidades de huecos de $0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $0.008 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para los copolímeros **49** y **50**, respectivamente (Esquema 10).¹⁷¹⁻¹⁷³ Los estudios de DRX del copolímero de **CPDT** con **BT** (**49**) con átomos de silicio encontraron una distancia de empaquetamiento π muy cercana a 3.5 \AA , mostrando un mayor grado de cristalinidad que el análogo con carbono **36**, así como una mejor movilidad de huecos que para **36** antes de la optimización de su peso molecular y procesado.^{171,172,174} A su vez, todos los polímeros basados en siloles mostraron una sensibilidad similar respecto a las condiciones de procesado y templado para mejorar el rendimiento de los OFET, tal y como ocurría para sus análogos con carbono. Además, tienen energías del HOMO relativamente bajas y generalmente muestran una excelente estabilidad ambiental durante el funcionamiento del dispositivo.

Por otro lado, la introducción de átomos de flúor en las posiciones 5 y 6 del anillo bencénico de la unidad de benzotiadiazol de **50** y **52** condujo a una disminución de las movilidades de huecos, con valores de $0.004 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $0.19 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente.¹⁷⁵ Se esperaba que las interacciones flúor-azufre favorecieran la planarización del esqueleto del polímero, reduciendo la distancia intermolecular de empaquetamiento y produciendo un efecto positivo en la movilidad de huecos. Sin embargo, es probable que la menor densidad electrónica en el esqueleto del polímero inducida por la presencia de átomos de flúor dificulte la movilidad de huecos, lo que compensa el efecto beneficioso de planarización del esqueleto.

En otro estudio llevado a cabo por el grupo del profesor Jen, el copolímero **50** proporcionó peores resultados de movilidad de huecos, con valores de $0.0022 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Esquema 10).¹⁷⁶ Sin embargo, también prepararon un copolímero análogo (**52**) introduciendo anillos de tiofeno como espaciadores entre las D-A, lo cual mejoró los resultados de movilidad hasta un valor de $0.011 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

¹⁷¹ H. Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang. *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 371-375.

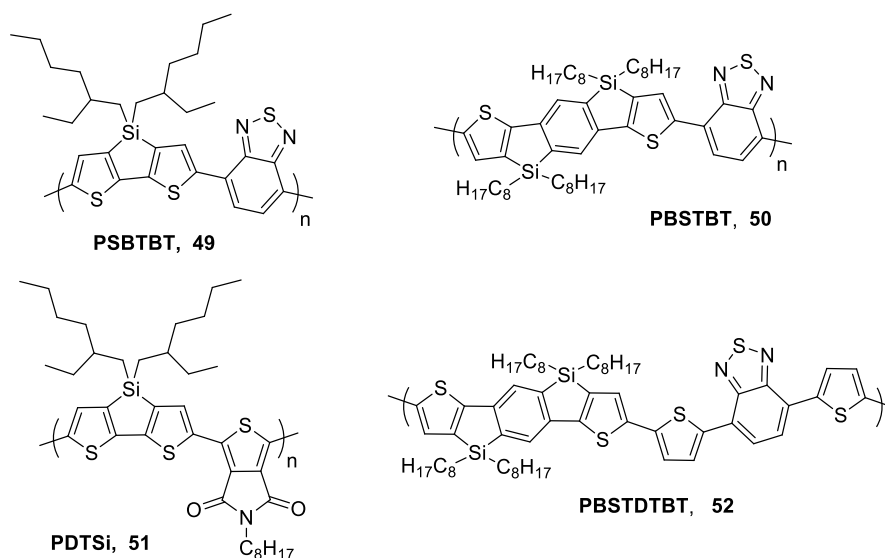
¹⁷² M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec. *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 367-370.

¹⁷³ R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 768-770.

¹⁷⁴ J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16144-16145.

¹⁷⁵ B. C. Schroeder, Z. G. Huang, R. S. Ashraf, J. Smith, P. D'Angelo, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 1663-1670.

¹⁷⁶ J. Y. Wang, S. K. Hau, H. L. Yip, J. A. Davies, K. S. Chen, Y. Zhang, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 765-767.



Esquema 10. Estructuras químicas de los copolímeros basados en los análogos de silicio de ciclopentaditiofeno (**49** y **51**) e indacenoditiofeno (**50** y **52**).

Este mismo grupo preparó un copolímero de **CPDT** con átomos de silicio y un aceptor de tieno-pirrolodiona (**51**) (Esquema 10).¹⁷⁷ Los OFETs fueron construidos con una arquitectura de contactos arriba, proporcionando una moderada movilidad de huecos de $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, con una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ entre 10^4 - 10^5 . Estos valores indicaban que existe un significativo empaquetamiento π - π en las películas del polímero.

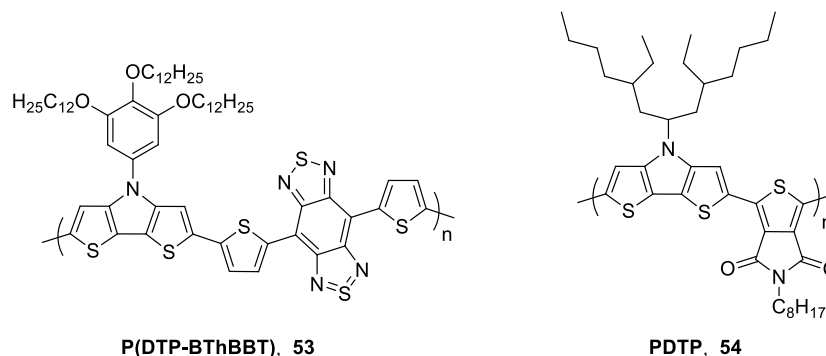
Al igual que en los siloles, la sustitución de los átomos de carbono puente en **CPDT** por átomos de nitrógeno ricos en electrones aumenta la capacidad dadora de electrones en comparación con **CPDT**. El empleo de dadores fuertes es desfavorable para la construcción de polímeros D-A con altos rendimientos en aplicaciones OPV, pero son útiles para preparar polímeros D-A con alta movilidad de portadores de carga¹⁷⁸ y un "bandgap" estrecho, absorbiendo luz en el rango óptico NIR. Así, el grupo del profesor Reynolds preparó un copolímero (**53**) basado en ditieno-pirrol (**DTP**) y el aceptor benzo-bis-tiadiazol (**BBT**) mediante policondensación de Stille (Esquema 11).¹⁷⁹ Los OFETs de contactos arriba se prepararon sobre sustratos de silicio con un fuerte dopado "n" (n^+ -Si) y SiO_2 como dieléctrico, observándose un claro comportamiento ambipolar, con valores de movilidad de efecto de campo de 1.2×10^{-3} y $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para el canal "p" y el canal "n", respectivamente. Dos años más tarde, Jen y sus colaboradores prepararon el

¹⁷⁷ Y. Zhang, J.Y. Zou, H. L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, K. S. Chen, O. Acton, A. K.Y. Jen. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 3895-3902.

¹⁷⁸ L. Q. Yang, H. X. Zhou, W. You. *J. Phys. Chem C*, **2010**, *114*, 16793-16800.

¹⁷⁹ T. T. Steckler, X. Zhang, J. Hwang, R. Honeyager, S. Ohira, X. H. Zhang, A. Grant, S. Ellinger, S. A. Odom, D. Sweat, D. B. Tanner, A. G. Rinzler, S. Barlow, J. L. Bredas, B. Kippelen, S. R. Marder, J. R. Reynolds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2824-2826.

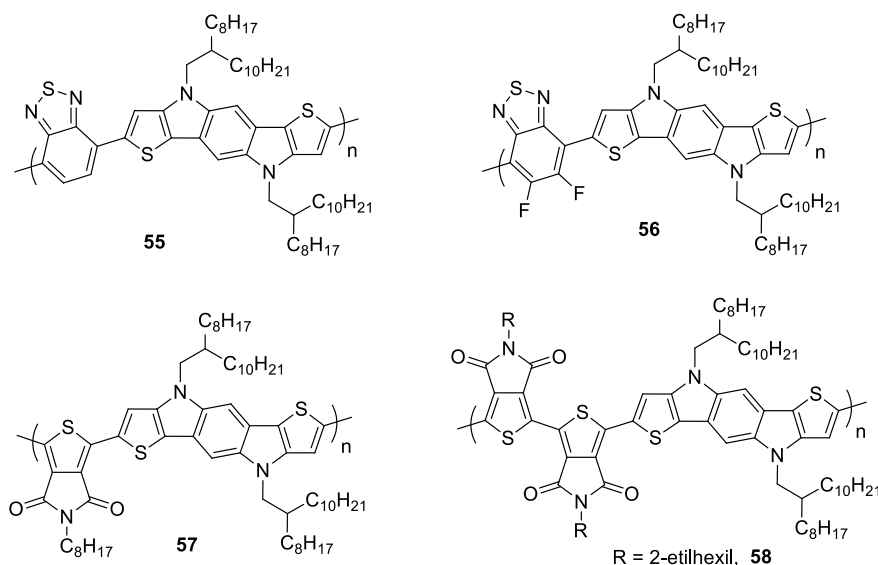
copolímero **54** basado en **DTP** (Esquema 11),¹⁷⁷ el cual proporcionó movilidades de huecos moderadas de $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.



Esquema 11. Estructura química de los copolímeros basados en ditieno-pirrol (**DTP**) (**53** y **54**).

En el año 2011, Donaghey y sus colaboradores prepararon una serie de copolímeros basados en pirroloindacenoditiofeno con grupos aceptores de benzotiadiazol (**BT**) (**55**), difluorobenzotiadiazol (**ffBT**) (**56**), tienopirrolodiona (**TPD**) (**57**) y 1,1'-bitienopirrolodiona (**biTPD**) (**58**) mediante acoplamiento de Stille (Esquema 12).¹⁸⁰ Para medir la movilidad de los portadores de carga de tipo "*p*", los dispositivos OFET fueron construidos con una arquitectura de base abajo/contactos arriba (BG-TC) sobre sustratos de Si con alto dopado de tipo "*p*", con SiO₂ como dieléctrico y silicio con dopado "*n*" como base, obteniéndose valores de movilidades de huecos de 0.02, 0.07, 0.01 y 0.001 cm²/V·s para **55-58**, respectivamente. Una razón para la menor movilidad de **55** en comparación con **56** podría deberse a la mejora del transporte de carga entre las cadenas de **56**, causada por la planarización del esqueleto por interacciones S-F que promueven distancias más cortas de empaquetamiento π entre cadenas. También podría ser el resultado del bajo peso molecular de **55**. El polímero **57** proporcionó una movilidad más baja que los anteriores, probablemente debido a interacciones de empaquetamiento π más débiles que reducen el orden molecular. Finalmente, **58** mostró la movilidad más baja ya que la unidad **biTPD** posee cadenas ramificadas voluminosas que minimizan el empaquetamiento π .

¹⁸⁰ J. E. Donaghey, R. S. Ashraf, Y. Kim, Z. G. Huang, C. B. Nielsen, W. M. Zhang, B. Schroeder, C. R. G. Grenier, C. T. Brown, P. D'Angelo, J. Smith, S. Watkins, K. Song, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, C. K. Williams, I. McCulloch. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 18744-18752.



Esquema 12. Estructura química de los copolímeros basados en pirroloindacenoditiofeno (**55-58**).

Análogamente, la sustitución del carbono puente del **CPDT** por átomos de azufre da lugar a un nuevo tipo de molécula dadora, el ditienotiofeno (**DTT**). El átomo de azufre no permite unir grupos de solubilización en esta posición, por tanto, las cadenas alquílicas pueden colocarse en las posiciones β de los dos anillos de tiofeno externos y/o en el comonómero aceptor.

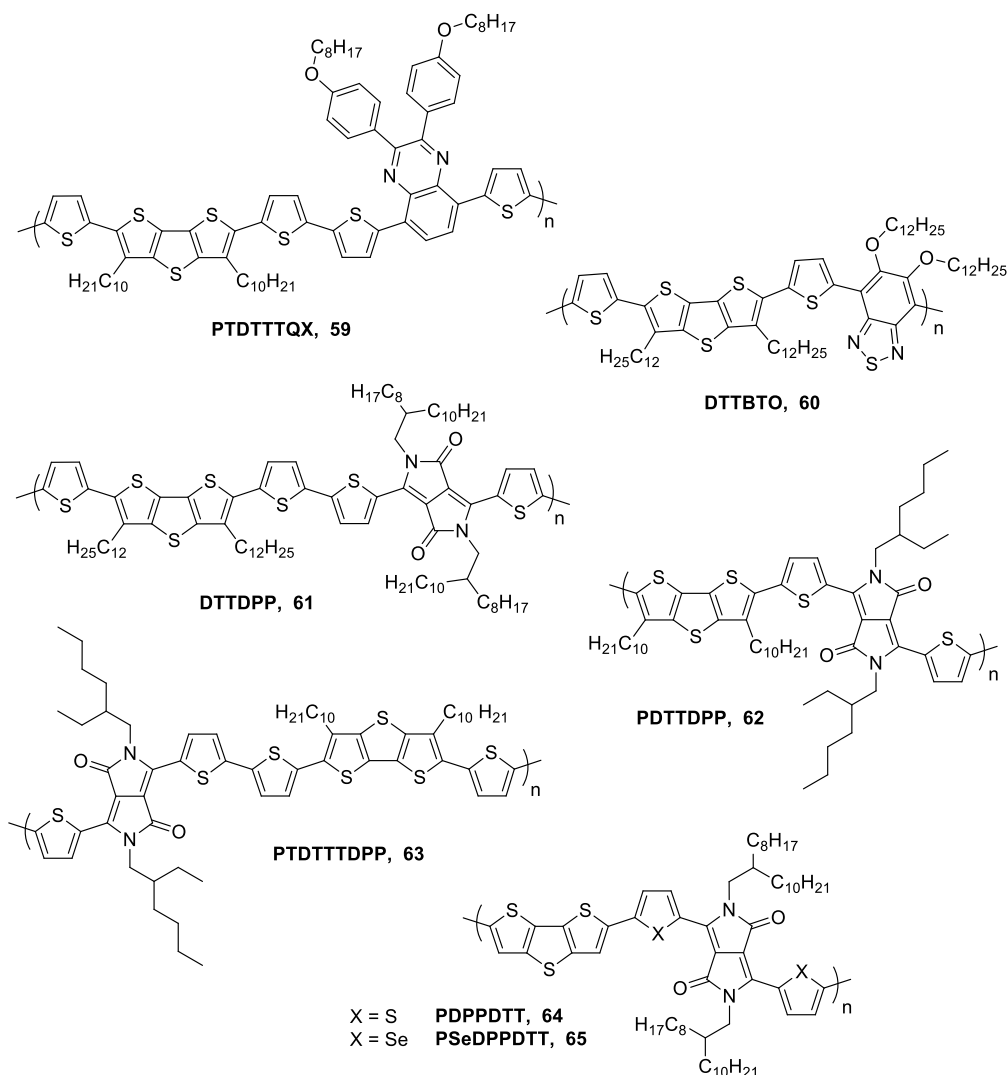
A este respecto, varios copolímero D-A basados en este dador de electrones han sido sintetizados con aceptores de ditienilquinoxalina (**DTQ**) (**59**),¹⁸¹ benzotiadiazol (**BTO**) (**60**),¹⁸² y dicetopirrolpirrol (**DPP**) (**61**, **62** y **63**) (Esquema 13),^{182,183} proporcionando movilidades de huecos con valores entre 10^{-6} - 10^{-2} cm²/V·s. Cabe destacar el copolímero **64**, descrito por Heeney y sus colaboradores,¹⁸⁴ que mostraba un comportamiento ambipolar muy prometedor con una movilidad de huecos de 0.23 cm²/V·s y una movilidad de electrones de 0.015 cm²/V·s (Esquema 13). El copolímero análogo con átomos de selenio (**65**) también mostró el mismo comportamiento, aunque con valores de movilidad ligeramente inferiores ($\mu_h = 0.13$ cm²/V·s y $\mu_e = 0.01$ cm²/V·s).¹⁸⁴

¹⁸¹ A. V. Patil, W. H. Lee, E. Lee, K. Kim, I. N. Kang, S. H. Lee. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1238-1241.

¹⁸² S. Y. Ku, C. D. Liman, D. J. Burke, N. D. Treat, J. E. Cochran, E. Amir, L. A. Perez, M. L. Chabinyc, C. J. Hawker. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9533-9538.

¹⁸³ A. V. Patil, W. H. Lee, K. Kim, H. Park, I. N. Kang, S. H. Lee. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2907-2916.

¹⁸⁴ M. Shahid, R. S. Ashraf, Z. G. Huang, A. J. Kronemeijer, T. McCarthy-Ward, I. McCulloch, J. R. Durrant, H. Sirringhaus, M. Heeney. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 12817-12823.

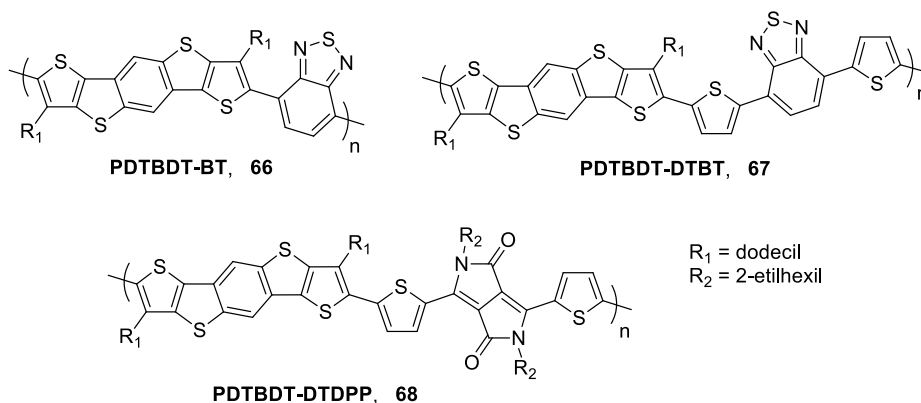


Esquema 13. Estructura química de los copolímeros basados en ditieno-tiofeno (**DTT**) con distintos aceptores de electrones (**59-65**).

La unidad de ditienobenzoditiofeno (**DTBDT**) permite una mayor planarización del esqueleto polimérico que ditienotiofeno (**DTT**), lo cual debería repercutir en las propiedades de transporte al mejorar el empaquetamiento π entre las cadenas. Con esta idea, Yang y sus colaboradores prepararon una serie de copolímeros basados en **DTBDT** con distintas unidadesceptoras (Esquema 14).¹⁸⁵ Las películas fueron preparadas mediante "drop-casting" a partir de disoluciones de los polímeros en cloroformo sobre substratos de SiO_2/Si tratados con n-octadeciltrimetoxisilano (OTS), y templadas a 150 °C durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los polímeros presentaban conducción de tipo "p", con valores de movilidad entre 10^{-2} - 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, excepto para **66**

¹⁸⁵ J. Kim, A. R. Han, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 3464-3472.

cuyo valor estaba en torno a $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, debido al impedimento estérico entre la unidad de **BT** y de **PDTBDT** que provoca la aparición de un ángulo de torsión entre ambas unidades, lo cual fue confirmado mediante los cálculos DFT. En **67**, el empleo de un espaciador tiofeno entre ambas unidades disminuye este impedimento estérico, favoreciendo un esqueleto más plano y una mejora en las propiedades de transporte. El polímero **68** presentaba los mejores valores de movilidad con el voltaje umbral (V_T) más bajo y un ordenamiento molecular de largo alcance.

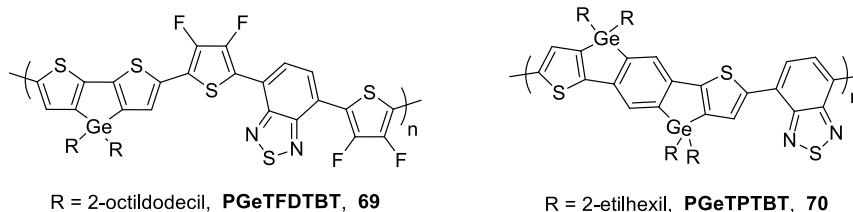


Esquema 14. Estructura química de los copolímeros basados en ditienobenzoditiofeno (**DTBDT**) (**66-68**).

Más recientemente, también se ha desarrollado el análogo de **CPDT** con átomos de germanio en la posición puente. La distancia de enlace C-Ge es todavía más larga, lo cual puede reducir aún más el impedimento estérico entre cadenas poliméricas vecinas y mejorar así el apilamiento π - π intermolecular. Un ejemplo de copolímero D-A con esta unidad (**69**) fue descrito por el grupo del profesor Heeney, cuyo dispositivo OFET dio lugar a una movilidad de huecos de $0.003 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Esquema 15).¹⁸⁶ Ese mismo año, este grupo empleó el análogo de **IDT** con átomos de germanio para la síntesis de un copolímero (**70**) con el mismo grupo aceptor, el benzotiadiazol (**BT**) (Esquema 15).¹⁸⁷ Los transistores de efecto de campo con configuración base arriba/contactos abajo proporcionaron una movilidad de huecos en saturación y lineal de 0.013 y $0.005 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Además, el templado de la película no dio lugar a ninguna mejora significativa del dispositivo. Estos valores son significativamente más bajos que los del polímero **IDT-BT** análogo, lo cual puede indicar que el transporte en **PGeTPTBT** está limitado por los límites de grano y los dominios desalineados, y que la optimización de las condiciones de deposición y templado puede resultar en mejoras de rendimiento adicionales.

¹⁸⁶ Z. P. Fei, M. Shahid, N. Yaacobi-Gross, S. Rossbauer, H. L. Zhong, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, M. Heeney. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11130-11132.

¹⁸⁷ Z. P. Fei, R. S. Ashraf, Z. G. Huang, J. Smith, R. J. Kline, P. D'Angelo, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch, M. Heeney. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2955-2957.



Esquema 15. Estructura química de los copolímeros con dadores análogos a **CPDT** e **IDT** que poseen átomos de germanio en las posiciones puente (**69** y **70**).

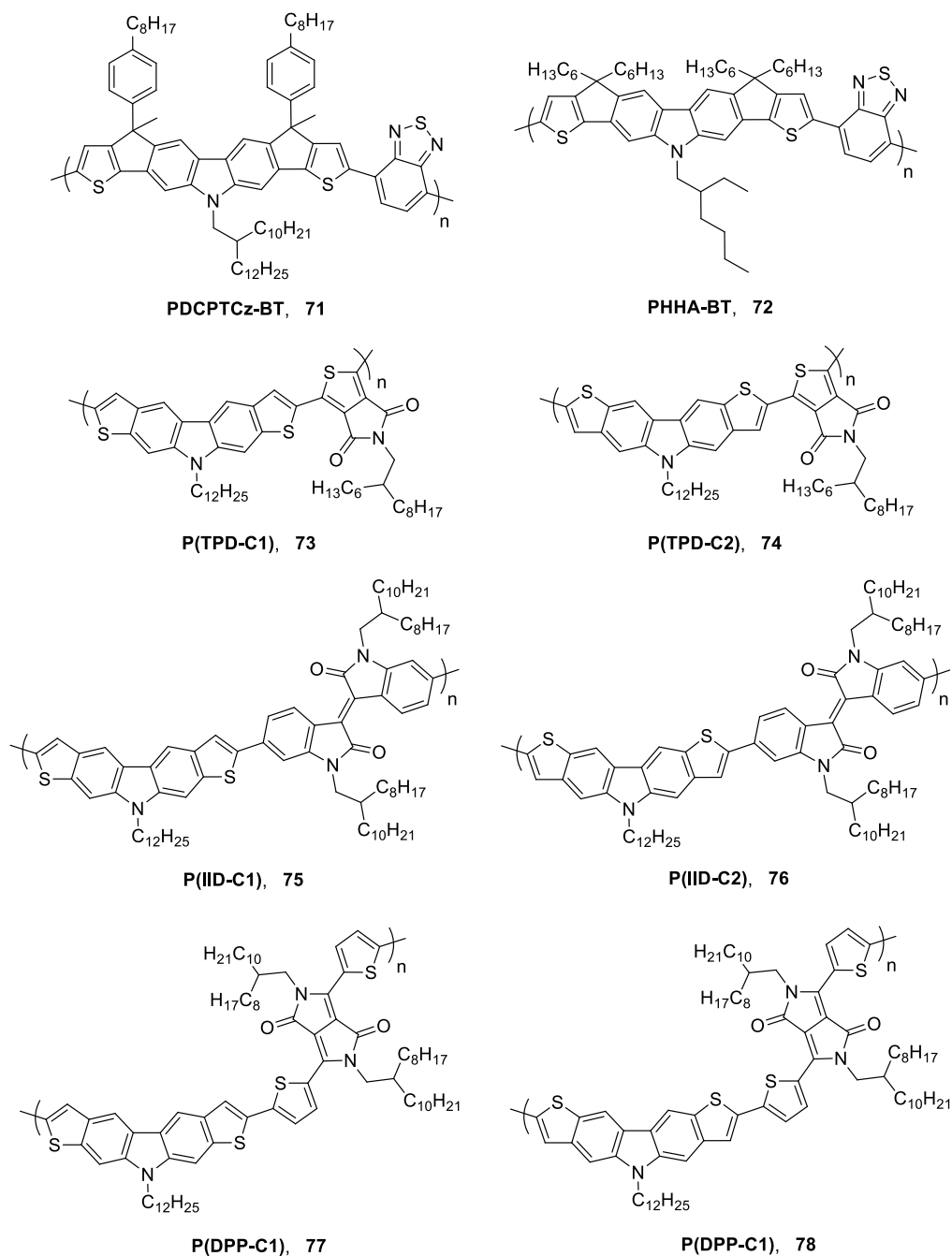
Otros heteroacenos conjugados fusionados más coplanares también han sido sintetizados y empleados en la síntesis de polímeros D-A. Entre ellos cabe destacar aquellos que emplean unidades de carbazol en el esqueleto del heteroaceno (Esquema 16). Así, en el año 2011, el grupo del profesor Yang preparó un copolímero basado en un heteroheptaceno con una unidad de carbazol conjugada con el aceptor benzotiadiazol (**71**).¹⁸⁸ Este polímero mostró una baja movilidad de huecos de $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, lo cual fue atribuido al bajo peso molecular del copolímero obtenido que podría ser mejorado por el empleo de técnicas de síntesis asistidas por microondas. Ese mismo año, Zheng y sus colaboradores publicaron un copolímero con el mismo esqueleto polimérico cambiando las cadenas laterales en las unidades de ciclopentilo y carbazol (**72**) (Esquema 16),¹⁸⁹ lo cual condujo a una movilidad menor debido a la naturaleza amorfa del copolímero.

Un ejemplo destacado fue descrito por Geng, donde empleó como unidades dadoras dos heteropentacenos isómeros de ditiocarbazol con distintos aceptores que dieron lugar a distintas curvaturas del esqueleto de los polímeros D-A sintetizados (**73-78**) (Esquema 16).¹⁹⁰ Como resultado, los copolímeros **73**, **75** y **77** mostraron movilidades de huecos moderadas del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Sin embargo, los copolímeros **74**, **76** y **78** presentaban mejores resultados, particularmente el polímero **78** mostró una gran movilidad de huecos de $1.36 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Estos resultados fueron atribuidos a la naturaleza amorfa de las películas de **73**, **75** y **77**, lo cual fue confirmado por los estudios de DRX y difracción de electrones por selección de área (SAED).

¹⁸⁸ R. K. Cheedarala, G. H. Kim, S. Cho, J. Lee, J. Kim, H. K. Song, J. Y. Kim, C. Yang. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 843-850.

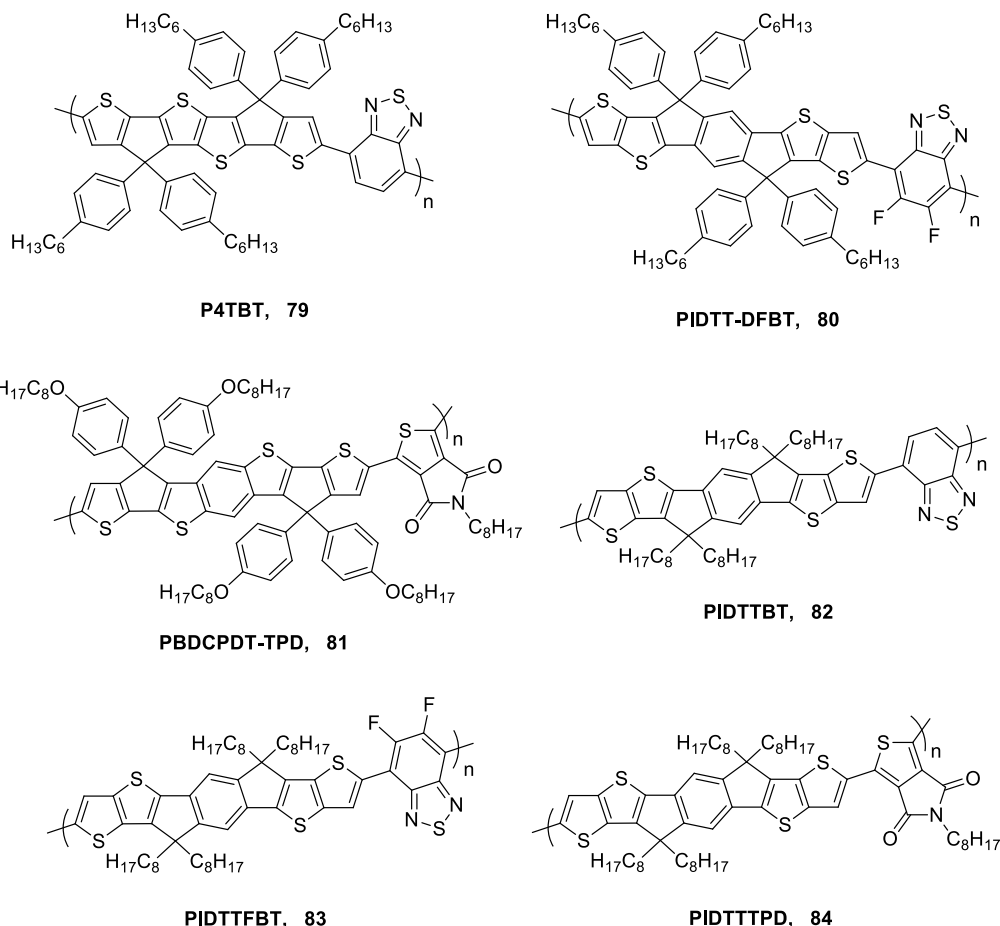
¹⁸⁹ Q. D. Zheng, S. C. Chen, B. Zhang, L. X. Wang, C. Q. Tang, H. E. Katz. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 324-327.

¹⁹⁰ Y. Deng, Y. Chen, X. Zhang, H. Tian, C. Bao, D. Yan, Y. Geng, F. Wang. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 8621-8627.



Esquema 16. Estructuras químicas de copolímeros basados en heteroacenos conjugados fusionados con unidades de carbazol y distintos grupos aceptores (71-78).

El Esquema 17 muestra otros polímeros D-A sintetizados a partir de heteroacenos dadores hepta- o hexacíclicos con distintas unidades aceptoras (**79-84**).¹⁹¹⁻¹⁹⁴ Todos ellos mostraron conducción de tipo "p" con movilidades de huecos moderadamente buenas, con valores comprendidos entre 7×10^{-2} y $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y relaciones $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ entre 2×10^3 y 1.5×10^7 . A su vez, el copolímero **80** también mostraba conducción de tipo "n" con una movilidad electrónica de $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 6×10^4 .



Esquema 17. Estructuras químicas de copolímeros basados en heteroacenos conjugados dadores hepta- o hexacíclicos con distintas unidades aceptoras (**79-84**).

Mediante la fusión de benceno y tiofeno se han obtenido distintas unidades dadoras, como benzoditiofenos (**BDT**), benzotritiofenos (**BTT**) y naftoditiofenos (**NDT**),

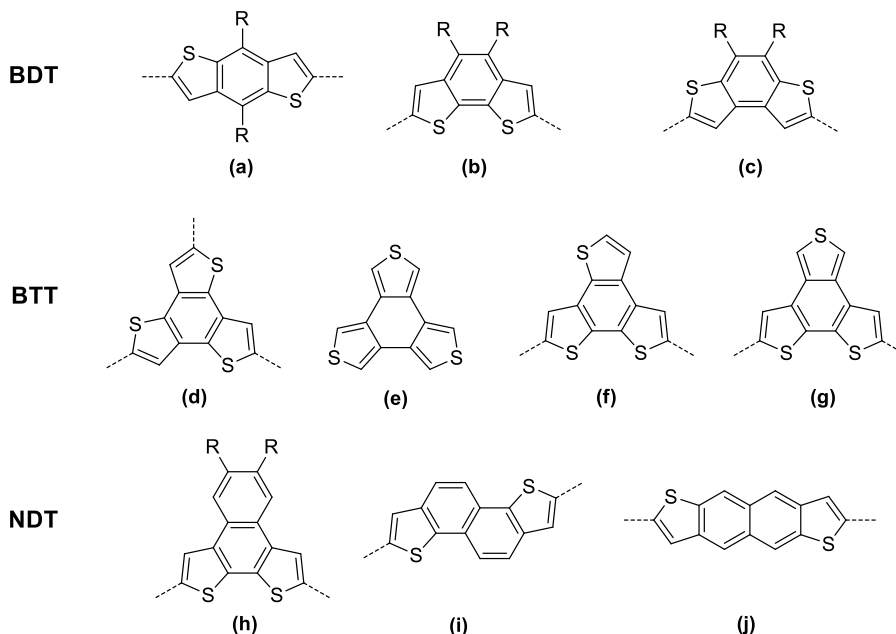
¹⁹¹ H. Bronstein, R. S. Ashraf, Y. J. Kim, A. J. P. White, T. Anthopoulos, K. Song, D. James, W. M. Zhang, I. McCulloch. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2011**, 32, 1664-1668.

¹⁹² Y. X. Xu, C. C. Chueh, H. L. Yip, F. Z. Ding, Y. X. Li, C. Z. Li, X. Li, W. C. Chen, A. K. Y. Jen. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6356-6361.

¹⁹³ Y. L. Chen, C. Y. Chang, Y. J. Cheng, C. S. Hsu. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 3964-3971.

¹⁹⁴ H. H. Chang, C. E. Tsai, Y. Y. Lai, D. Y. Chiou, S. L. Hsu, C. S. Hsu, Y. J. Cheng. *Macromolecules*, **2012**, 45, 9282-9291.

que a su vez pueden presentar distintos isómeros en función de cómo estén fusionados los distintos anillos de benceno y tiofeno (Esquema 18). Estas unidades también han sido empleadas en la síntesis de polímeros D-A para OFETs.



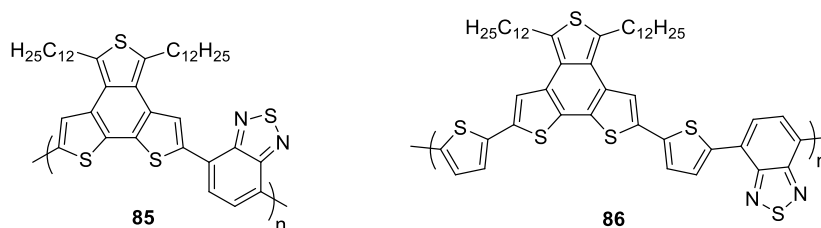
Esquema 18. Isómeros sintetizados del benzoditiofeno (**BDT**), benzotritiofeno (**BTT**) y naftoditiofeno (**NDT**).

Entre todos los isómeros del **BDT**, el benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno (Esquema 18a) ha sido el que ha atraído un interés más amplio en la síntesis de polímeros D-A, sobre todo para aplicaciones en fotovoltaica. Sin embargo, los derivados de **BTT** y **NDT** han proporcionado mejores resultados en dispositivos OFETs, con un gran número artículos destacados en la bibliografía.

Los derivados **BTT** han surgido como una nueva clase de atractivas unidades dadoras para el diseño de polímeros D-A, ya que la coplanaridad y la conjugación π extendida de su esqueleto debería promover el empaquetamiento π intermolecular, lo cual induciría una fuerte agregación y un mejor empaquetamiento en el estado sólido de los polímeros, características particularmente deseables para mejorar el transporte de portadores de carga en dispositivos OFET. Hay siete isómeros posibles para el **BTT**, de los cuales han sido sintetizados y estudiados ampliamente en polímeros D-A solamente cuatro (Esquema 18d-g). Un ejemplo destacado fue descrito por el grupo del profesor Müllen, copolimerizando el isómero "g" con unidades de benzotiadiazol mediante acoplamiento de Stille (Esquema 19).¹²⁵ Este isómero posee un nivel HOMO más alto que el de los otros isómeros, estimado mediante cálculos DFT,¹⁹⁵ y el copolímero **86**

¹⁹⁵ X. Guo, S. H. Wang, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6062-6065.

mostró un rendimiento OFET prometedor con una movilidad de huecos de $0.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, de acuerdo con una película bien ordenada y organizada en estructuras laminares con una distancia de empaquetamiento de 0.37 nm . No se encontró transporte de carga para **85** aunque presentaba una buena distancia de empaquetamiento de sólo 0.35 nm . La variación en el comportamiento de los dispositivos fue atribuida al evidentemente diferente grado de curvatura en el esqueleto polimérico inducido por las dos unidades adicionales de tiofeno para **86**.



Esquema 19. Estructuras químicas de los copolímeros basados en benzo[1,2-b:6,5-b':3,4-c'']tritiofeno y benzotiadiazol (BT) (**85** y **86**).

Respecto a la unidad **NDT**, tres isómeros (Esquema 18h-j) han sido empleados para sintetizar polímeros D-A con aplicaciones en PSCs y OFETs. En el año 2012, Takimiya y sus colaboradores prepararon los copolímeros **87-89** con unidades dadoras de **NDT** (isómero "i", Esquema 18) y unidades aceptoras de benzotiadiazol (**BT**) (Esquema 20).¹⁹⁶ Los dispositivos OFET de contactos arriba/base abajo fueron fabricados utilizando películas delgadas obtenidas mediante "*spin-coating*" de las disoluciones de los polímero en *o*-diclorobenceno, sobre sustratos de Si/SiO_2 tratados con hexametildisilazano (HMDS) o *1H,1H,2H,2H*-perfluorodeciltrietoxisilano (FDTS) que posteriormente fueron templadas a 150°C . Los copolímeros **87** y **88** mostraron buenas movilidades de huecos comprendidas entre 0.018 y $0.12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, con una mayor movilidad de los dispositivos tratados con FDTS, lo cual podría atribuirse al mejor ordenamiento molecular en la superficie del sustrato con una energía superficial más baja en comparación con los dispositivos tratados con HMDS.¹⁹⁷ Por otro lado, el copolímero **89** mostró una alta movilidad de huecos de 0.54 y $0.41 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para las distintas superficies.

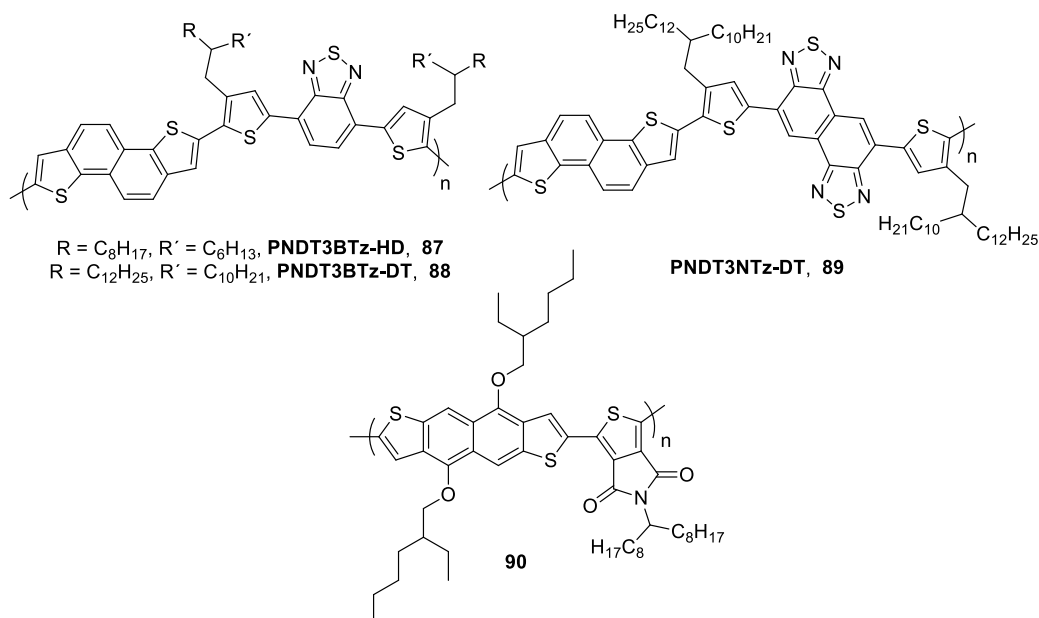
Ese mismo año, el grupo del profesor Lee preparó el copolímero **90** mediante acoplamiento de Stille empleando el isómero "j" del **NDT** (Esquema 20).¹⁹⁸ Se observó una baja movilidad de huecos de efecto de campo de $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 10^2 . Como se esperaba basándose en las propiedades ópticas del polímero, este resultado indicaba que el empaquetamiento de las cadenas poliméricas en la película fina

¹⁹⁶ I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya. *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 437-440.

¹⁹⁷ T. Umeda, D. Kumaki, S. Tokito. *J. Appl. Phys.*, **2009**, *105*, 024516.

¹⁹⁸ S. R. Sanjaykumar, S. Badgujar, C. E. Song, W. S. Shin, S. J. Moon, I. N. Kang, J. Lee, S. Cho, S. K. Lee, J. C. Lee. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6938-6945.

era inhibido por las cadenas laterales voluminosas presentes en la cadena principal del polímero.

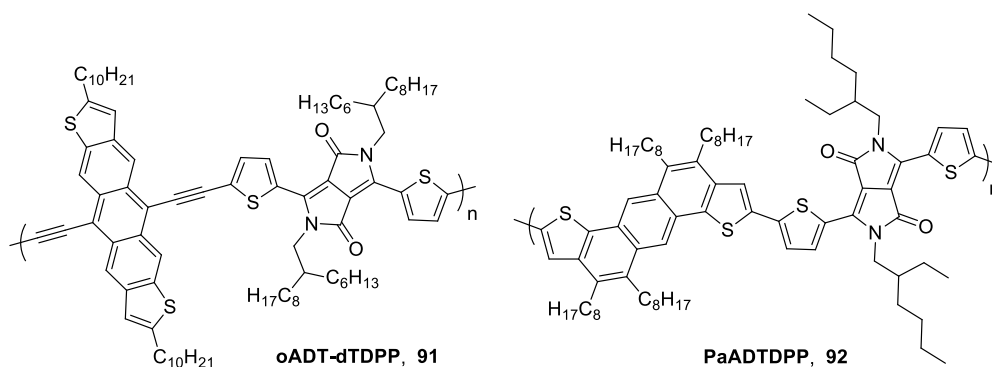


Esquema 20. Estructuras químicas de los copolímeros basados en nafto[1,2-b:5,6-b']ditiófono (isómero "i") (**87-89**) y nafto[2,3-b:6,7-b']ditiófono (isómero "j") (**90**) con distintos grupos aceptores.

La unidad de antraceno con anillos de tiofeno fusionados también ha sido empleada en la síntesis de polímeros D-A. En el año 2012, Bao y sus colaboradores publicaron la síntesis y propiedades OFET del polímero **91**, obtenido mediante acoplamientos de Sonogashira entre una unidad dadora antraditiófono (**ADT**) y dicetopirrolpirrol (**DPP**) (Esquema 21).¹⁹⁹ Los dispositivos OFET preparados mostraron movilidades de huecos de hasta $0.12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ atribuidos al buen empaquetamiento y orden de la película delgada, formada por láminas orientadas perpendicularmente al sustrato. Ese mismo año, el grupo del profesor Hsu empleó otro isómero angular de **ADT** copolimerizado también con **DPP** (**92**, Esquema 21).²⁰⁰ Sin embargo, los dispositivos presentaban peores movilidades de huecos, con valores de $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $7.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para las películas templadas a 150°C y 250°C , respectivamente.

¹⁹⁹ Y. Jiang, J. G. Mei, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. A. Bao. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7286-7288.

²⁰⁰ J. S. Wu, C. T. Lin, C. L. Wang, Y. J. Cheng, C. S. Hsu. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 2391-2399.



Esquema 21. Estructuras químicas de los copolímeros basados en antracenoditiofeno (ADT) con el grupo aceptor dicetopirrolpirrol (DPP) (**91** y **92**).

El alto rendimiento en OFETs de los polímeros que contienen 2,1,3-benzotiadiazol (**BT**) ha creado un interés renovado en los polímeros basados en tiofeno con comonómeros aceptores de electrones. Así, Wudl y sus colaboradores desarrollaron el monómero benzobistiadiazol (**BBT**) altamente deficiente en electrones y lo utilizaron para sintetizar el polímero **93** con otro monómero de tetratiofeno dialquilado (Esquema 22).²⁰¹ El empaquetamiento mostraba una distancia de apilamiento π - π muy corta de 3.5 Å y una movilidad máxima de 2.5 cm²/V·s después del templado a 280 °C. Por otro lado, el grupo del profesor Osaka preparó un monómero de naftobistiadiazol (**NBT**) y también lo polimerizaron con el monómero de tetratiofeno dialquilado para dar **94** (Esquema 22), que mostraba un apilamiento π - π similar (3.5 Å) y una movilidad máxima de 0.56 cm²/V·s.²⁰² También prepararon el análogo con **BT** y encontraron que este polímero rendía mucho peor en un dispositivo OFET (movilidad huecos <10⁻¹ cm²/V·s). La comparación de los espectros de absorción de estos polímeros indicó claramente que la unidad de **BBT** es más deficiente en electrones que **NBT**, y ésta a su vez, más que **BT**. Estas diferencias se ponían de manifiesto en las interacciones intramoleculares entre dadores y aceptores (**BBT** > **NBT** > **BT**), que pueden ayudar a explicar la tendencia observada en la movilidad de portadores de carga.

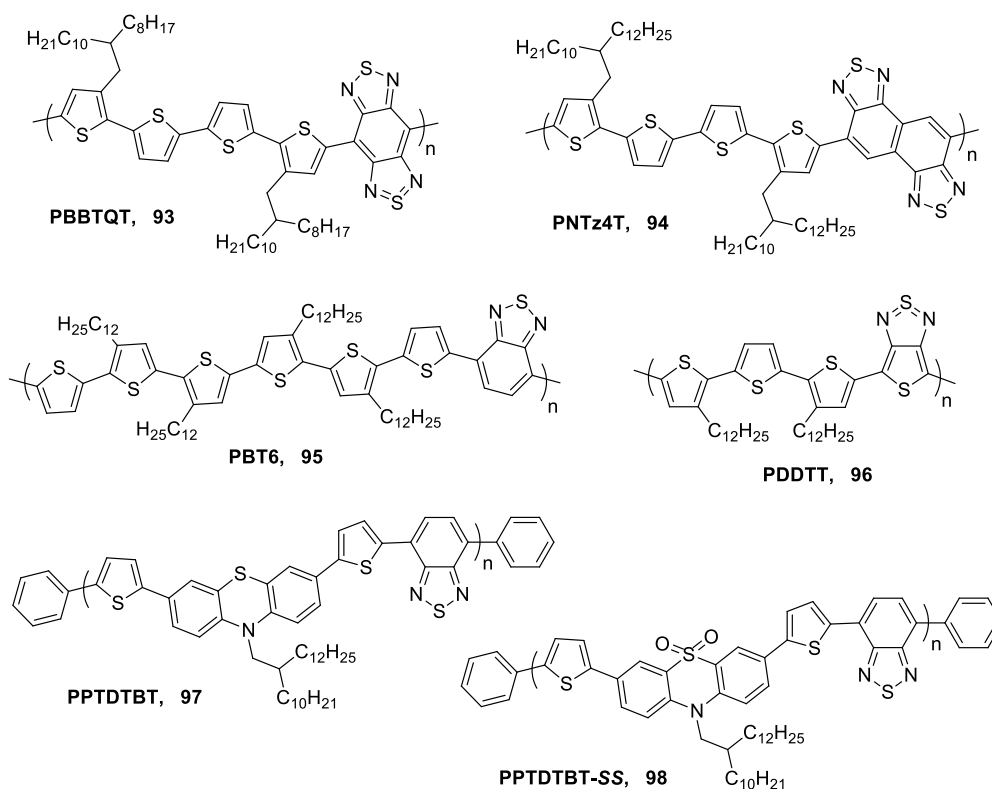
En otro estudio, el grupo de la profesora Reichmanis preparó el polímero **95**, donde se copolimerizó **BT** con segmentos de oligotiofeno compuestos de cuatro o seis anillos (Esquema 22).²⁰³ Estos materiales de bajo "bandgap" óptico (~ 1.5 eV) son capaces de absorber fotones en el intervalo de 400-800 nm y presentan una buena estabilidad térmica. Como ha sido comentado anteriormente, el polímero de **BT**-tetratiofeno no dio buenos resultados en un OFET, mientras que **95** proporcionó una movilidad máxima de

²⁰¹ J. Fan, J.D. Yuen, W. Cui, J. Seifter, A. R. Mohebbi, M. Wang, H. Zhou, A. Heeger, F. Wudl. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6164-6168.

²⁰² I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, K. Takimiya. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3498-3507.

²⁰³ B. Fu, J. Baltazar, Z. Hu, A. T. Chien, S. Kumar, C. L. Henderson, D. M. Collard, E. Reichmanis. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4123-4133.

huecos de alrededor de $0.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en películas obtenidas mediante "*spin-coating*", con un apilamiento π - π lamelar altamente cristalino orientado por los bordes sobre el sustrato. Este valor de movilidad fue mejorado hasta $0.75 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con relaciones $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ en torno a 10^6 - 10^7 en dispositivos preparados mediante "*drop-casting*" y posterior templado a 80°C .



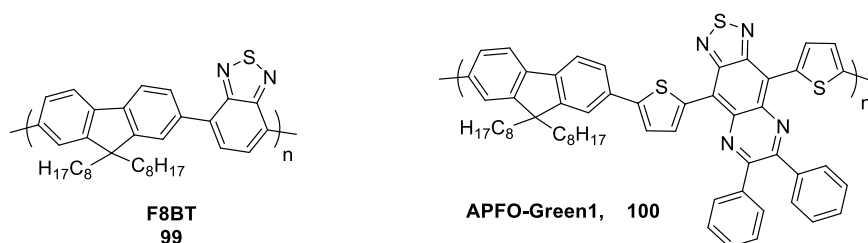
Esquema 22. Estructuras químicas de los copolímeros formados por oligotiofenos cortos o fenotiazina y 2,1,3-benzotiadiazol o benzobistiadiazol (**93-98**).

Anteriormente, Wudl y sus colaboradores emplearon la unidad aceptora de tienotiadiazol (**TT**) conjugada con un comonómero de tertiofeno dialquilado (**96**) (Esquema 22), encontrando que las películas del copolímero templadas a 200°C formaban láminas poliméricas π - π apiladas de forma paralela al sustrato con un espaciado entre laminas de alrededor de 2.1 nm . Este ordenamiento produjo un aumento en tres órdenes de magnitud en la corriente, la relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ y en la movilidad de huecos, con valores de $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.²⁰⁴

Otros copolímeros basados en benzotiadiazol (**BT**) fueron descritos por Yang, empleando la molécula de fenotiazina como unidad dadora de electrones. El copolímero

²⁰⁴ J. D. Yuen, R. Kumar, J. Seifert, S. Valouch, D. Zakhidov, D. Moses, U. Lemmer, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19602-19605.

97 mostraba conducción de tipo "p" con una movilidad de huecos de $9.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($V_T = -11.5 \text{ V}$) con una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 2.5×10^2 (Esquema 22).²⁰⁵ Posteriormente obtuvieron el copolímero **98** sustituyendo la unidad dadora por otra unidad de fenotiazina cuyo átomo de azufre estaba oxidado a SO_2 . Es interesante que, a pesar de la inserción de los grupos SO_2 deficientes en electrones, así como el peso molecular relativamente más bajo de **98**, la movilidad de huecos se incrementó en aproximadamente un orden de magnitud, con valores de $6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($V_T = -21.0 \text{ V}$) y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 7.7×10^2 . Estos autores postularon que esto podía ser debido a dos motivos: (i) la reducida resistencia de contacto entre el semiconductor y los electrodos emisor/colector resultado de los favorables dipolos interfaciales entre los grupos S,S-dióxido y los electrodos de Au o (ii) la morfología de la película delgada bien interconectada debida a la interacción entre los grupos S,S-dióxido polares. Las interacciones intermoleculares mejoradas harían que la cadenas poliméricas estuvieran muy próximas como se evidencia por los resultados de DRX, lo cual puede facilitar el salto de la carga entre las cadenas del polímero.



Esquema 23. Estructuras químicas de los copolímeros basados en fluoreno (**99** y **100**).

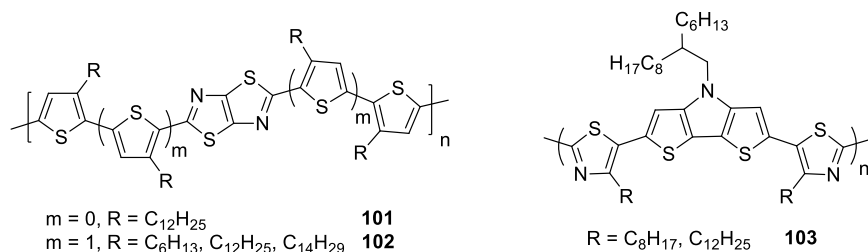
El grupo del profesor Kim también empleó la unidad de 2,1,3-benzotiadiazol preparando un copolímero de fluoreno dialquilado con **BT** (**F8BT**, **99**)²⁰⁶ que mostraba propiedades de tipo "n" con una movilidad de electrones de $4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Esquema 23). En este estudio prepararon y midieron las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga de películas de **99** (**F8BT**) con diferentes pesos moleculares ($M_n = 9\text{--}255 \text{ kg/mol}$) mediante "spin-coating", observando que en las películas prístinas de alto peso molecular, las cadenas poliméricas presentan un ángulo de torsión significativo entre las unidades de fluoreno y **BT**. Sin embargo, el proceso de templado permitió la reducción del ángulo de torsión, pero esta reestructuración dictada por el fuerte dipolo de la unidad **BT** afecta posteriormente a la eficiencia de la transferencia de electrones entre cadenas y a la migración de excitones, resultando en una movilidad de electrones significativamente más baja que la de las películas prístinas de alto peso molecular.

Los polímeros que utilizan fluoreno como bloque de construcción son ampliamente estudiados. El copolímero **100** sintetizado por Chen y sus colaboradores conjugaba una

²⁰⁵ G. Kim, H. R. Yeom, S. Cho, J. H. Seo, J. Y. Kim, C. Yang. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1847-1857.

²⁰⁶ C. L. Donley, J. Zaumseil, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, R. H. Friend, J.-S. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12890-12899.

unidad de fluoreno dialquilado con un aceptor de tiadiazolo-quinoxalina (Esquema 23). El polímero resultante absorbía en el IR, presentando un "bandgap" de 1.27 eV y fue empleado como material activo en transistores de película delgada, con una movilidad de tipo "p" de 0.03 cm²/V·s en atmósfera ambiente.^{207,208}



Esquema 24. Estructuras químicas de los copolímeros basados en tiofeno-tiazolotiazol (**PTzQTs**) (**101** y **102**) y ditieno[3,2-b:2',3'-d]pirrolo-tiazol (**103**).

En 2007, Kowalewski y sus colaboradores sintetizaron una serie de polímeros basados en tiofeno con tiazolotiazol (**PTzQTs**, **101** y **102**) (Esquema 24).²⁰⁹ Aunque la unidad de tiazolotiazol fue considerada como un componente potencial para semiconductores de tipo "n",^{210,211} los copolímeros **PTzQTs** no mostraron rendimiento de tipo "n". Los polímeros sustituidos con hexilo, dodecilo y tetradecilo²¹² presentaron movilidades de huecos de 0.05, 0.23 y 0.3 cm²/V·s, respectivamente. A su vez, se esperaba que los copolímeros basados en tiazol (**103**)²¹³ tuvieran una alta estabilidad debido a sus sistemas de tipo aceptor-dador (Esquema 24). Así, los polímeros sustituidos con cadenas octilo y dodecilo exhibían movilidades de 0.04 y 0.14 cm²/V·s, respectivamente, y los dispositivos eran muy estables, no observándose degradación obvia incluso después de su almacenamiento en aire durante 60 días.

El grupo de Bao desarrolló una serie de copolímeros conjugados D-A basados en tienopirazina sintetizados mediante reacciones de policondensación de Suzuki y Stille (**104-110**) (Esquema 25).^{214,215} Los OFETs preparados a partir de películas finas (~ 30

²⁰⁷ M. X. Chen, E. Perzon, N. Robisson, S. K. M. Jonsson, M. R. Andersson, M. Fahlman, M. Berggren. *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 233-236.

²⁰⁸ M. Chen, X. Crispin, E. Perzon, M. R. Andersson, T. Pullerits, M. Andersson, O. Inganas, M. Berggren. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 252105.

²⁰⁹ I. Osaka, G. Sauve, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 4160-4165.

²¹⁰ S. Ando, J.-i. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5336-5337.

²¹¹ M. Mamada, J.-i. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5404-5409.

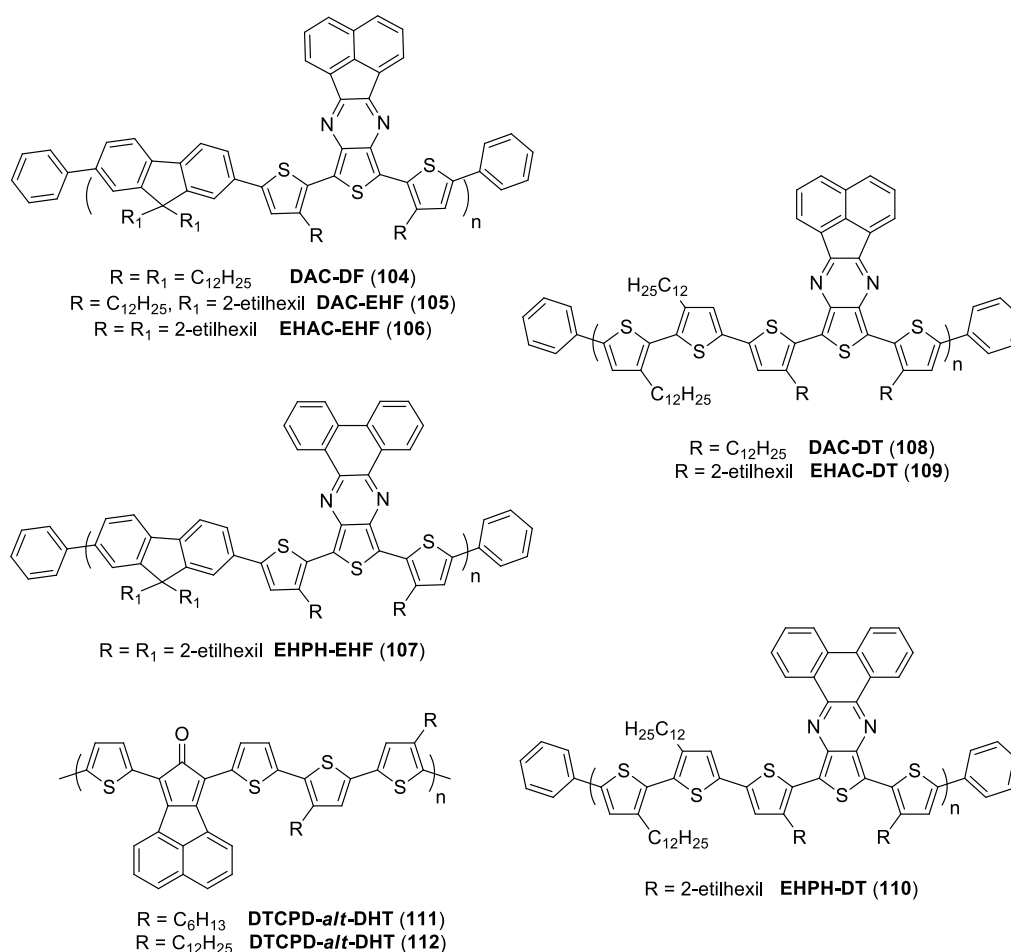
²¹² I. Osaka, R. Zhang, G. Sauve, D.-M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2521-2529.

²¹³ J. Y. Liu, R. Zhang, I. Osaka, S. Mishra, A. E. Javier, D. M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3427-3434.

²¹⁴ H. A. Becerril, N. Miyaki, M. L. Tang, R. Mondal, Y. S. Sun, A. C. Mayer, J. E. Parmer, M. D. McGehee, Z. N. Bao. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 591-593.

²¹⁵ R. Mondal, N. Miyaki, H. A. Becerril, J. E. Norton, J. Parmer, A. C. Mayer, M. L. Tang, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, Z. Bao. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3618-3628.

nm) obtenidas mediante "drop-casting" de las disoluciones sobre superficies de SiO₂ (300 nm)/Si con dopado tipo "n", y tratadas con octadeciltrimetoxisilano (OTS) mostraron altas movilidades de huecos de hasta 0.2 cm²/V·s para **104**, y una relación de I_{ON}/I_{OFF} de hasta 10⁶. Curiosamente, el copolímero **106** mostró transporte de carga ambipolar. Los "bandgaps" fueron modulados en el intervalo de 1.15-1.6 eV para coincidir con el espectro solar. Debido a esto, los polímeros también resultaron útiles para la construcción de células fotovoltaicas orgánicas con una alta eficiencia, como por ejemplo para **106**, que mostró una eficiencia de conversión de potencia del 1.3 %.

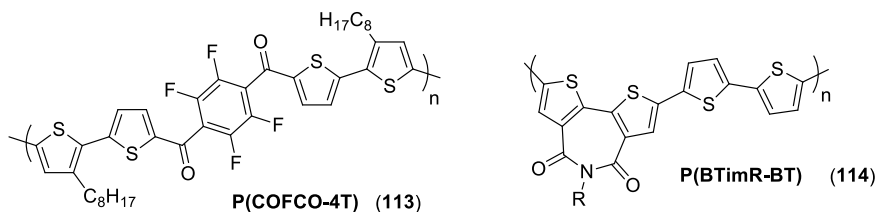


Esquema 25. Estructuras químicas de los copolímeros basados en tienopirazina (**104-110**) y ditenilciclopentadienona (**CTCPD**) (**111** y **112**).

Otros polímeros D-A basados en ditenilciclopentadienona (**CTCPD**) (**111** y **112**) fueron preparados por Wudl y sus colaboradores (Esquema 25).²¹⁶ Los transistores basados en **111** y **112** exhibieron movilidades de huecos de 7.8×10^{-3} y 2.26×10^{-2} cm²/V·s,

²¹⁶ C. Yang, S. Cho, R. C. Chiechi, W. Walker, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16524-16526.

respectivamente. Además, estos materiales revelan una correlación atípica entre la absorción y la fotorespuesta, en contraste con la mayoría de los polímeros conjugados, donde la dependencia espectral de la fotoconductividad coincide con la dependencia espectral de la absorción.



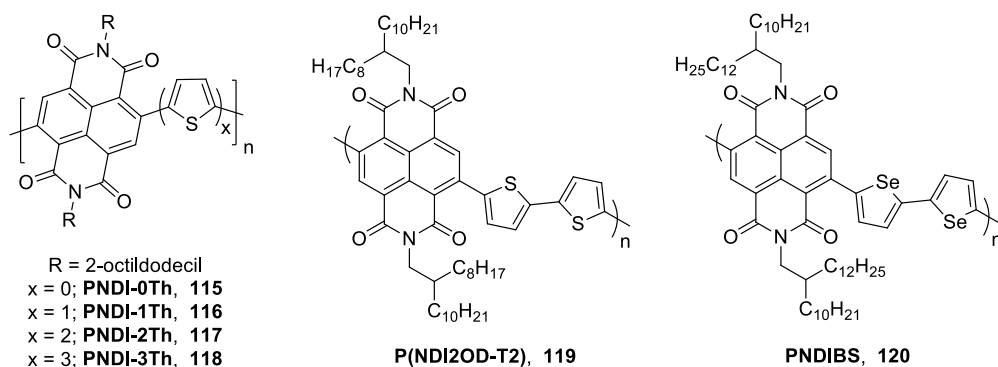
Esquema 26. Estructuras químicas de los copolímeros basados en bis(perfluorofenilcarbonyl) (**COFCO**) (**113**) y *N*-alquil-2,2'-bitiofeno-3,3'-dicarboximida (**BTI**) (**114**).

En el año 2005, el grupo del profesor Marks empleó el aceptor bis(perfluorofenilcarbonyl) (**COFCO**) en la preparación de un copolímero D-A con oligotiofeno mediante acoplamiento de Stille (**113**) (Esquema 26).²¹⁷ Las películas del copolímero fluorofenacetil-tetratiofeno preparadas mediante deposición en fase de vapor sobre sustratos de SiO₂ dopado "*p*"-Si tratados con HMDS, presentaron una movilidad de electrones de 0.01 cm²/V·s.

Este mismo grupo también preparó un serie de copolímeros (**114**) basado en unidades *N*-alquil-2,2'-bitiofeno-3,3'-dicarboximida (**BTI**) con distintas cadenas alquílicas y bitiofeno (Esquema 26).²¹⁸ Las películas de este copolímero D-A exhibieron después del templado excelentes características de canal *p*, con una movilidad de huecos de 0.01 cm²/V·s y estabilidad al aire durante la operación del transistor. También prepararon el homopolímero de unidades aceptoras de **BTI** mediante acoplamiento de Yamamoto, que mostraba características de canal "*n*" con una movilidad de electrones de 0.01 cm²/V·s y una relación I_{ON}/I_{OFF} de 10⁷ notablemente independiente de las condiciones de deposición de película. Después del templado, las películas exhibían un grado muy alto de cristalinidad con terrazas en las imágenes de AFM cuya altura coincide con el espaciamiento "*d*" obtenido de la difracción de rayos X, un fenómeno raro para semiconductores poliméricos orgánicos.

²¹⁷ J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476-13477.

²¹⁸ J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9679-9694.



Esquema 27. Estructuras químicas de los copolímeros basados en naftalendicarboximida (**NDI**) (**115-120**).

Las tetracarboxidiimidas son unas moléculas aceptoras ampliamente utilizadas en la síntesis de polímeros D-A, ya que tienen una alta capacidad atractora de electrones, que puede ser empleada para proporcionar conducción de tipo "n" a semiconductores orgánicos, por tanto, la mayoría de los polímeros que poseen esta unidad exhiben propiedades de transporte de electrones dominantes, y han sido probados por ejemplo como alternativas al fullereno para la fabricación de células solares o en la fabricación de OFETs. Dentro de ellas se pueden distinguir dos grandes grupos, las naftalendicarboximidas (**NDI**) y las perilendicarboximidas (**PDI**).

Se han descrito muchos polímeros con **NDI** como aceptor y oligotiofenos como unidades dadoras.²¹⁹⁻²²¹ Luscombe sintetizó una serie de copolímeros (**115-118**) basados en esta combinación donde varió el número de unidades del oligotiofeno (Esquema 27), mostrando todos ellos movilidades electrónicas con valores entre 6×10^{-4} y 7.6×10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.²²¹ Un rendimiento sin precedentes en un OFETs basado en un copolímero de naftalendicarboximida (**119**) fue descrito por Facchetti y sus colaboradores, con una movilidad electrónica de hasta $0.45\text{-}0.85$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ bajo condiciones ambientales, así como una buena estabilidad (la movilidad se mantenía a 0.01 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ después de 14 semanas al aire).¹⁶⁴

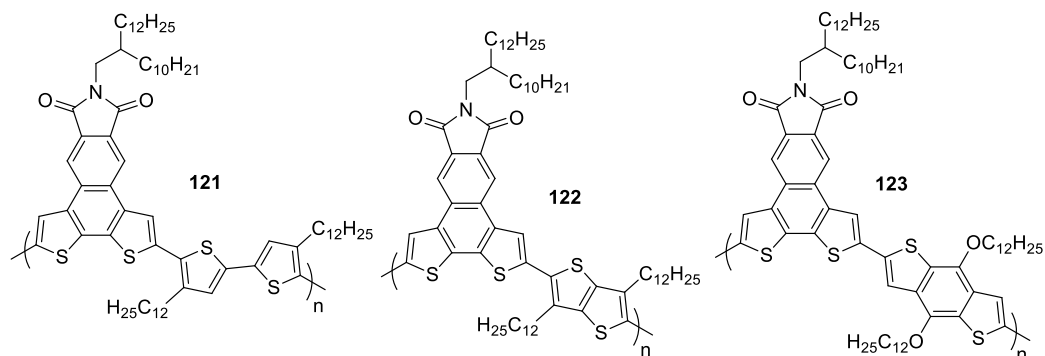
Un polímero análogo a **119** pero con una unidad de biselenofeno en vez de bitiofeno fue preparado por Jenekhe.²²² Se fabricaron OFETs con geometría TCBG (contactos arriba/base abajo) depositando mediante "spin-coating" disoluciones de **120** sobre una superficie de silicio dopado que sirvió como electrodo base, y SiO_2 como dieléctrico, los cuales proporcionaron una movilidad electrónica de 0.07 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

²¹⁹ X. G. Guo, M. D. Watson. *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5333-5336.

²²⁰ K. Nakabayashi, H. Mori. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9618-9625.

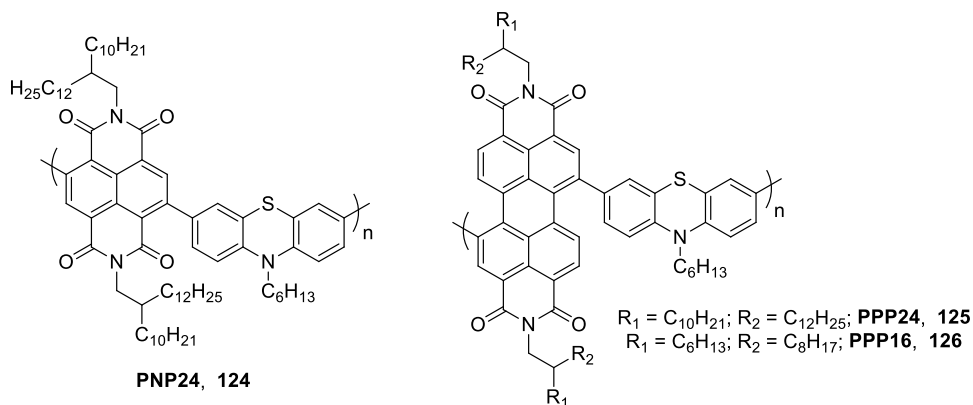
²²¹ M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6348-6352.

²²² Y. J. Hwang, G. Q. Ren, N. M. Murari, S. A. Jenekhe. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9056-9062.



Esquema 28. Estructuras químicas de los copolímeros basados en ditiofenonaftalimida (**121-123**).

En el año 2012, Chi y sus colaboradores prepararon una serie de copolímeros (**121-123**) basados en un nuevo aceptor de ditiofenonaftalimida con distintas unidades dadoras mediante acoplamientos de Stille (Esquema 28).²²³ Los dispositivos OFET templados a 200 °C proporcionaron movilidades de huecos entre buenas y moderadas, destacando **121** con un valor máximo de 0.24 cm²/V·s y una alta relación I_{ON}/I_{OFF} de 3×10^7 . El pequeño desajuste energético entre los niveles de energía HOMO de los copolímeros y la función de trabajo del electrodo de Au reduce la barrera de inyección de carga. A su vez, el templado térmico eliminó los residuos de disolvente y promovió la reorganización de las cadenas de los polímeros para dar lugar a un empaquetamiento eficiente en el estado sólido. Ambas cuestiones probablemente son las responsables de las buenas características de transporte de huecos en estos polímeros.



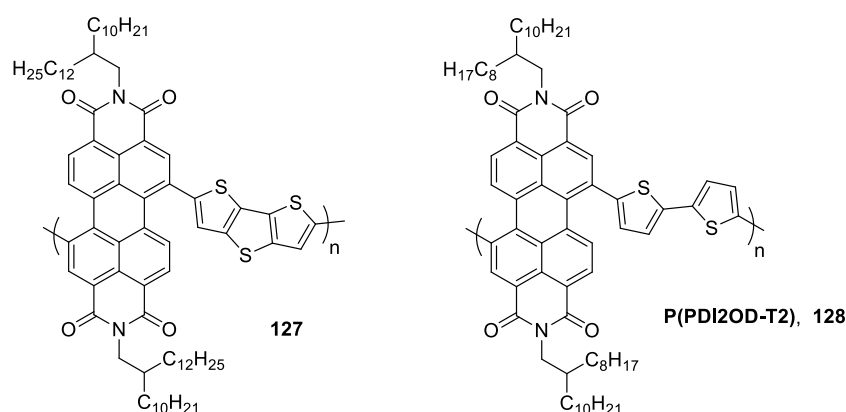
Esquema 29. Estructuras químicas de los copolímeros basados en naftalendicarboximida (**NDI**) y perilendicarboximida (**PDI**) con dadores de fenotiazina (**124-126**).

La unidad de fenotiazina es un heterociclo de tres anillos con nitrógeno y azufre que normalmente actúa como unidad aceptora de electrones. Sin embargo, también puede servir como una unidad dadora cuando se copolimeriza con otras unidadesceptoras más

²²³ G. L. Dai, J. J. Chang, J. S. Wu, C. Y. Chi. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 21201-21209.

fuertes, como por ejemplo **NDI** y **PDI** (Esquema 29). Los copolímeros preparados por Zhan (**124-126**) mostraron un comportamiento de efecto campo de canal "n", con movilidades de electrones de $0.05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.²²⁴

La unidad aceptora de **PDI** también se ha copolimerizado con distintos oligotiofenos y tiofenos fusionados. Zhan y sus colaboradores sintetizaron un copolímero de perilendiimida-tienoditiofeno (**127**),²²⁵ que mostró un alto comportamiento de canal "n", con una movilidad electrónica tan alta como $0.013 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Esquema 30).



Esquema 30. Estructuras químicas de los copolímeros basados en perilendicarboximida (**PDI**) con dadores de tienoditiofeno (**127**) y bitiofeno (**128**).

Más recientemente, el grupo de Facchetti desarrolló un copolímero basado en perilendicarboximida-bitiofeno (**128**), el cual compararon con el copolímero análogo con unidades de **NDI** (**119**), obteniéndose resultados muy interesantes (Esquema 30).²²⁶ El copolímero basado en naftalendicarboximida (**119**) mostró una alta movilidad y buena estabilidad, mientras que el copolímero basado en perilendicarboximida (**128**) presentaba una menor movilidad ($0.002 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y una peor estabilidad (la movilidad disminuyó en un orden de magnitud en una semana).

En un estudio realizado por Hashimoto se combinaron otras unidades dadoras con **PDI**, obteniéndose seis copolímeros (**129-134**) que fueron empleados en la preparación de OFETs y PSCs (Esquema 31).²²⁷ Todos ellos mostraron conducción de tipo "n" con valores de movilidad electrónica comprendidas entre 10^{-4} y $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, determinándose que se necesitan más investigaciones para controlar con precisión los niveles de energía

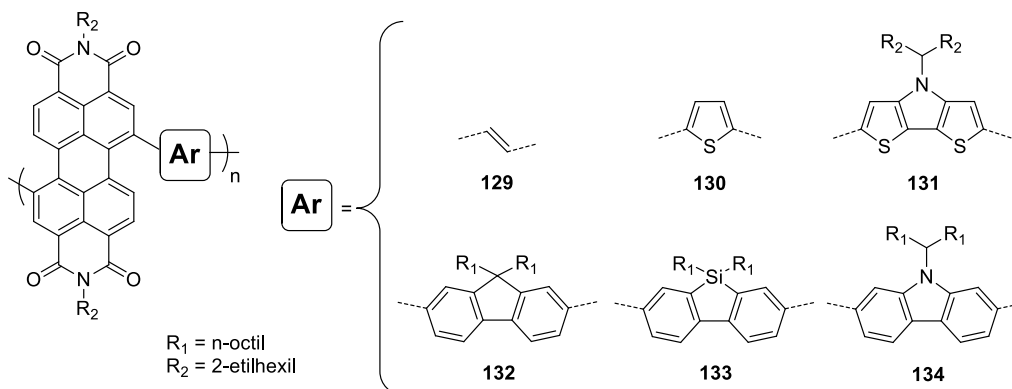
²²⁴ W. Y. Zhou, Y. G. Wen, L. C. Ma, Y. Q. Liu, X. W. Zhan. *Macromolecules*, **2012**, 45, 4115-4121.

²²⁵ X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7246-7247.

²²⁶ Z. C. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8-9.

²²⁷ E. J. Zhou, J. Z. Cong, Q. S. Wei, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2799-2803.

de los componentes dador y aceptor, así como para optimizar cuidadosamente sus condiciones de mezcla y la morfología.



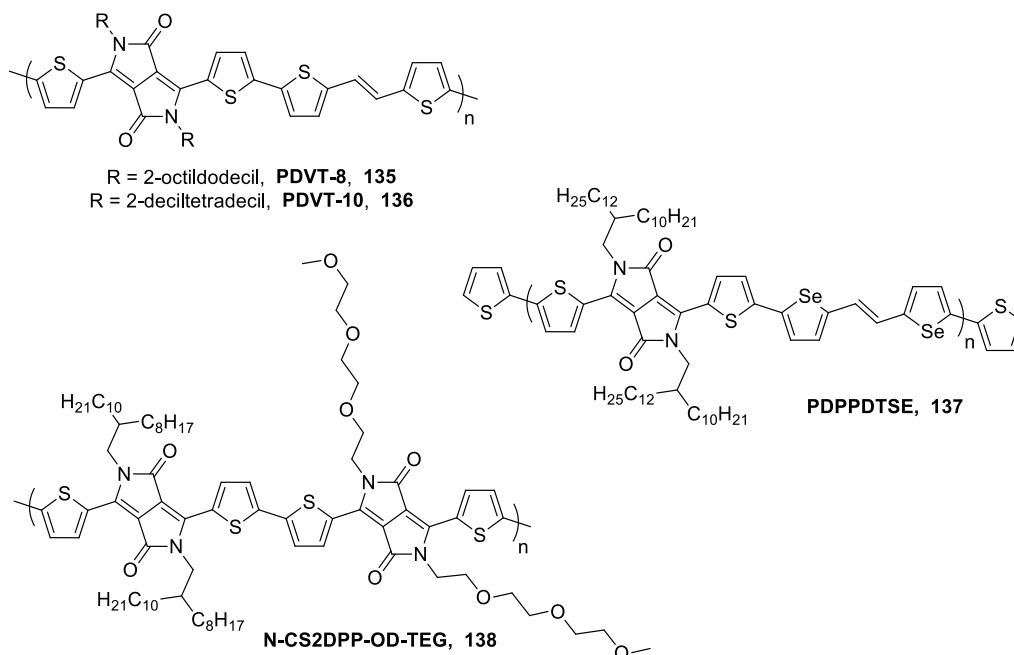
Esquema 31. Estructuras químicas de los copolímeros basados en perilendicarboximida (**PDI**) con distintas unidades dadoras (**129-134**).

El dicetopirrolpirrol (**DPP**) ha surgido como un aceptor extremadamente atractivo en los últimos años para construir polímeros D-A tanto para OFETs como para PSCs.^{228,147} La coplanaridad de la unidad **DPP**, así como su capacidad para formar fácilmente enlaces de hidrógeno con unidades vecinas en la cadena principal del polímero, dan lugar a un fuerte apilamiento π - π intermolecular. Además, es posible unir sustituyentes solubilizantes y funcionales fácilmente a los átomos de nitrógeno de la unidad **DPP**, con el fin de mejorar la solubilidad y afinar la microestructura del polímero.

En el año 2012, el grupo del profesor Liu logró un récord de movilidad de huecos para los polímeros **135** y **136** (Esquema 32).²²⁹ En ambos polímeros se utilizó la unidad dadora (E)-2-(2-(tiofen-2-il)vinil)tiofeno con una conjugación π altamente extendida, que mejora la coplanaridad y promueve el empaquetamiento intermolecular. Los estudios demostraron que la longitud de las cadenas alquílicas ramificadas influye significativamente en la capacidad de formación de película, en las fuerzas de interacción intermoleculares, así como en las características de transporte de carga. El polímero **136**, con cadenas laterales más largas, exhibía películas finas más uniformes y distancias de empaquetamiento π - π más cortas que las de **135**. Por tanto, el copolímero **136** mostraba una alta movilidad de huecos sin precedente de hasta 8.2 cm²/V·s con una relación I_{ON}/I_{OFF} de 10⁵-10⁷, así como una buena estabilidad ambiental. Aun así, **135** presentaba una alta movilidad de 2.0-4.5 cm²/V·s con una relación I_{ON}/I_{OFF} de 10⁵-10⁷. Los OFETs fabricados a partir de estos polímeros pueden competir con los de semiconductores orgánicos de moléculas pequeñas o de silicio amorfo.

²²⁸ B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 830-845.

²²⁹ H. J. Chen, Y. L. Guo, G. Yu, Y. Zhao, J. Zhang, D. Gao, H. T. Liu, Y. Q. Liu. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 4618-4622.



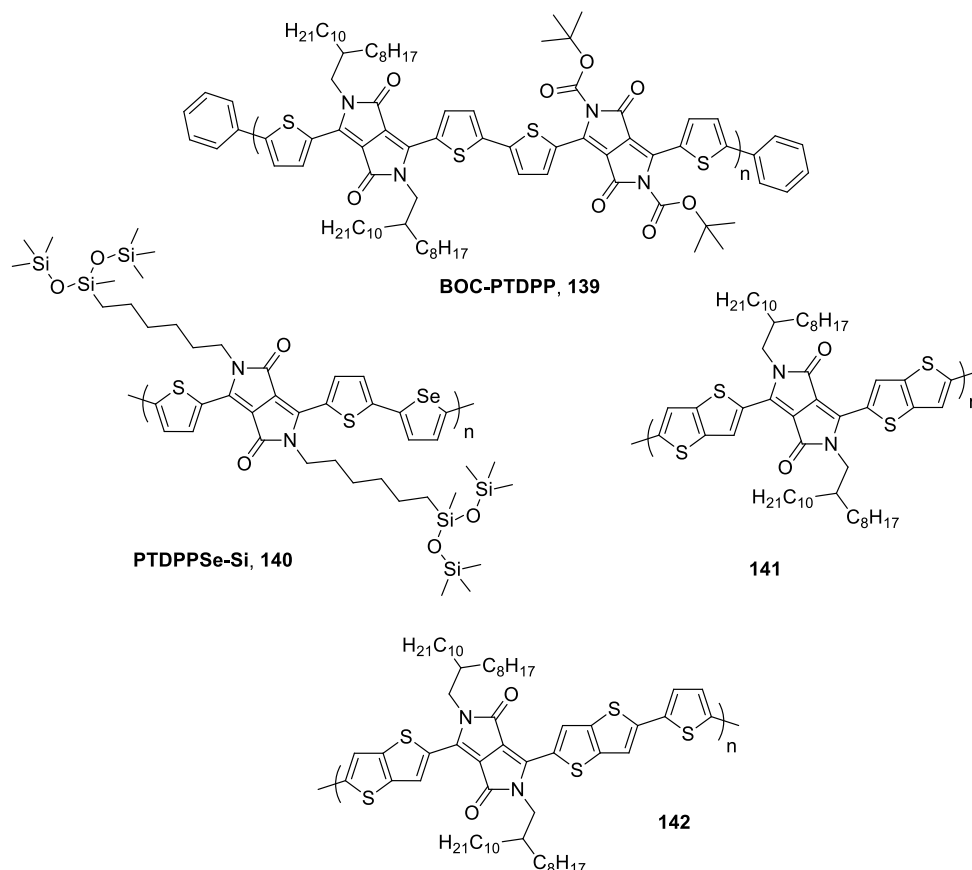
Esquema 32. Estructuras químicas de los copolímeros **135-138** basados en dicetopirrolopirrol (**DPP**).

Un análogo de **136**, el polímero **137** con selenofeno sustituyendo a los anillos de tiofeno a ambos lados de la unidad vinilénica, fue sintetizado por el grupo de Kwon (Esquema 32).²³⁰ Como ocurría para **136**, el grupo selenofeno-vinileno-selenofeno puede servir para extender la longitud de conjugación, dando lugar a mejores interacciones intermoleculares. A su vez, el par de electrones no enlazantes de los átomos de selenio poseen mayor movilidad que los del tiofeno al participar menos en la aromaticidad, lo que conduce a la mejora de las interacciones entre cadenas vecinas y de los fenómenos de transporte de portadores de carga. Como resultado, el polímero **137** presentaba una estructura altamente ordenada, con una movilidad de huecos notablemente alta de $4.97 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y una relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 1.6×10^7 .

Existen algunas publicaciones interesantes sobre la modificación de las cadenas laterales unidas a los átomos de nitrógeno de la unidad **DPP**. El polímero **138** (Esquema 32) posee un esqueleto conjugado formado por unidades alternadas de **DPP** y bitiofeno, donde uno de los comonómeros de **DPP** está funcionalizado con cadenas laterales de trietilenglicol (**TEG**), lo cual inducía la cristalización espontánea de las cadenas poliméricas, proporcionando al mismo tiempo la máxima solubilidad y permitiendo la síntesis de polímeros de alto peso molecular. Los OFETs de base arriba del polímero **138**

²³⁰ I. Kang, T. K. An, J.-a Hong, H. J. Yun, R. Kim, D. S. Chung, C. E. Park, Y. H. Kim, S. K. Kwon. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 524-528.

fueron cuidadosamente diseñados, mostrando una movilidad máxima de electrones de $3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.²³¹



Esquema 33. Estructuras químicas de los copolímeros **139-142** basados en dicetopirrolópirrol (**DPP**).

Otro ejemplo destacado es el polímero **139** (Esquema 33),²³² donde uno de los comonómeros de **DPP** fue protegido con grupos tert-butoxicarbonilo (t-BOC) lábiles, los cuales pueden ser térmicamente eliminados conduciendo a la obtención de una red formada por cadenas poliméricas unidas mediante enlaces de hidrógeno entre las unidades de **DPP** hidrolizadas, lo cual incrementa el transporte intermolecular de portadores de carga. Antes del proceso de disociación en disolución, el polímero **139** presentaba características dominantes de canal "p", con movilidades de huecos y electrones de 0.0132 y $0.0026 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. Después de la disociación térmica de los grupos t-BOC a 200°C , la polaridad dominante de los portadores de carga cambiaba de positiva a negativa, dando como resultado una mayor movilidad electrónica de $0.0460 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en comparación con la movilidad de huecos de $0.0043 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

²³¹ C. Kanimozhi, N. Yaacobi-Gross, K. W. Chou, A. Amassian, T. D. Anthopoulos, S. Patil. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16532-16535.

²³² J. Lee, A. R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 4128-4138.

Los polímeros que contienen isoíndigo con cadenas laterales solubilizantes con grupos siloxano terminales, podrían aumentar el transporte de carga al inducir un espaciado π - π más denso y una mayor longitud de coherencia cristalina.²³³ Siguiendo esta aproximación, el polímero **140** basado en **DPP** fue sintetizado con cadenas laterales solubilizantes con grupos siloxano terminales (Esquema 33).²³⁴ Al optimizar las técnicas de procesamiento en disolución se lograron movilidades de huecos y electrones de hasta 3.97 y 2.20 cm²/V·s, con polaridades relativamente bien equilibradas.

También se han introducido variaciones respecto a los grupos presentes a ambos lados de la unidad de **DPP**. La sustitución de los típicos anillos de tiofeno por tieno[3,2-b]tiofeno permitió obtener los polímeros **141** y **142** (Esquema 33), los cuales alcanzaron una movilidad máxima de huecos y electrones de 1.95 y 0.03 cm²/V·s, respectivamente.¹⁶¹ Otras unidades como furano y selenofeno también han sido empleadas para reemplazar al tiofeno en copolímeros de **DPP**.²³⁵⁻²³⁷

Finalmente, otra unidad aceptora de electrones recientemente empleada en el diseño de polímeros D-A para dispositivos OFET y PSC es el isoíndigo, un isómero estructural del pigmento índigo.²³⁸ Los polímeros **143** y **144** mostraron propiedades fotofísicas y electroquímicas similares pero con un rendimiento OFET completamente diferente (Esquema 34). Este último presentaba una movilidad de huecos estable al aire de 0.79 cm²/V·s con una relación I_{ON}/I_{OFF} de 10⁷.²³⁹

Un enfoque prometedor fue la investigación de la influencia en el rendimiento OFET de la posición de la ramificación en las cadenas laterales alquílicas mediante la comparación de los polímeros basados en isoíndigo **144-147** (Esquema 34).²⁴⁰ La mayor movilidad se logró a partir de **146** con un impresionante valor de 3.62 cm²/V·s.

Como ya ha sido comentado anteriormente, la introducción de cadenas laterales con grupos siloxano terminales puede mejorar notablemente el transporte de carga. Esta estrategia fue empleada en el polímero basado en isoíndigo **148** (Esquema 34).²³³ Los OFET procesados a partir de una disolución de este polímero dieron una movilidad máxima de huecos de 2.48 cm²/V·s, la cual era mucho mayor que la obtenida a partir de un polímero de referencia con cadenas alquílicas ramificadas que también fue sintetizado (0.57 cm²/V·s). El resultado fue corroborado por el empaquetamiento π - π del polímero **148**, con una distancia de 3.58 Å frente a 3.76 Å del polímero de referencia.

²³³ J. G. Mei, D. H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. A. Bao. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20130-20133.

²³⁴ J. Lee, A. R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20713-20721.

²³⁵ C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547-15549.

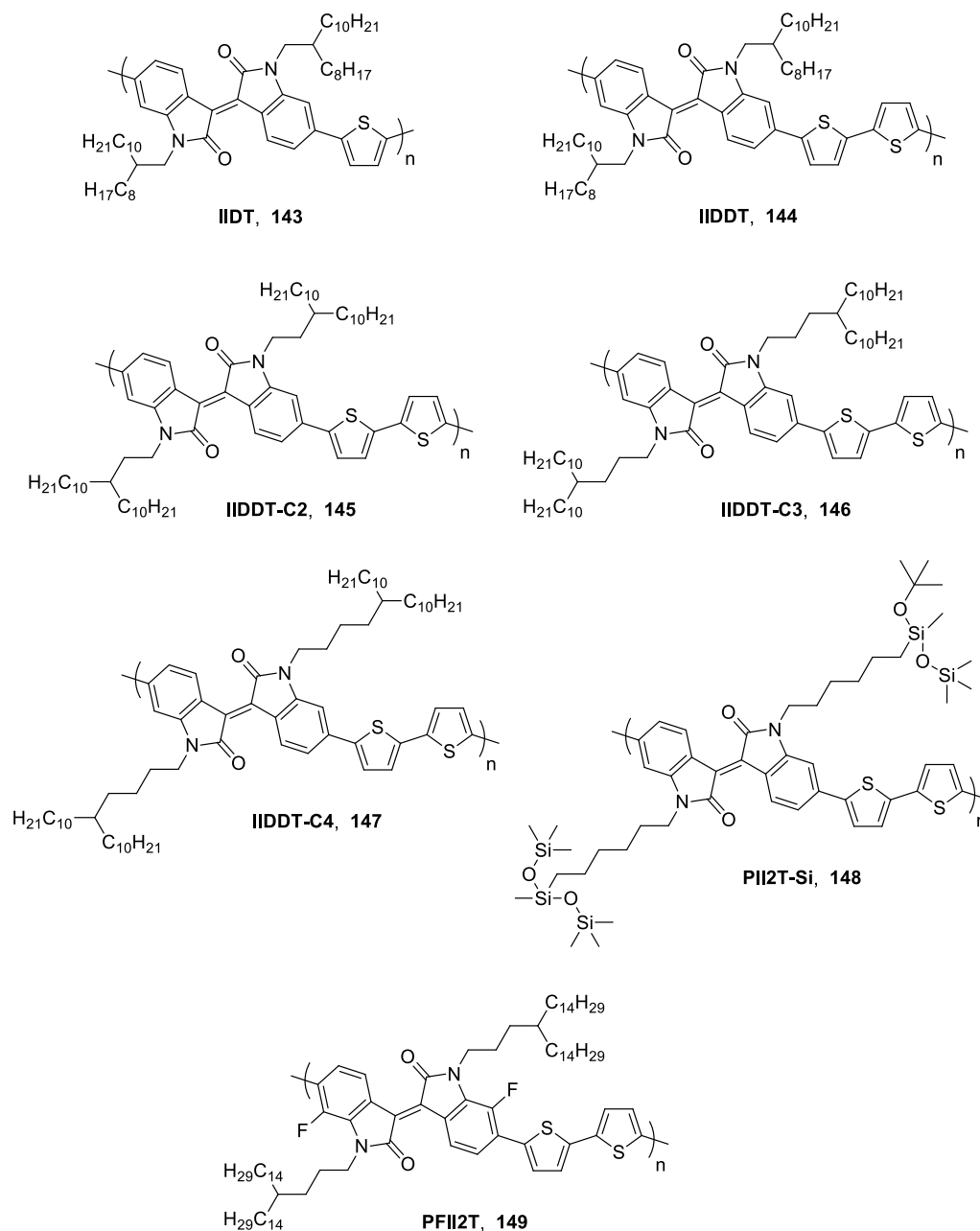
²³⁶ P. Sonar, T. J. Hab, A. Dodabalapur. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1588-1590.

²³⁷ A. J. Kronemeijer, E. Gili, M. Shahid, J. Rivnay, A. Salleo, M. Heeney, H. Sirringhaus. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1558-1565.

²³⁸ R. Stalder, J. G. Mei, J. R. Reynolds. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8348-8352.

²³⁹ T. Lei, Y. Cao, Y. L. Fan, C. J. Liu, S. C. Yuan, J. Pei. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6099-6101.

²⁴⁰ T. Lei, J. H. Dou, J. Pei. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6457-6461.



Esquema 34. Estructuras químicas de los copolímeros **143-149** basados en isoíndigo.

El isoíndigo ha sido estructuralmente modificado para diseñar nuevos aceptores. La fluoración de una de las posiciones α del anillo bencénico de la unidad isoíndigo dio lugar un nuevo aceptor, del cual se esperaba que disminuyera el nivel LUMO del polímero correspondiente y aumentara la movilidad electrónica. Así, el nivel LUMO del polímero **149** (Esquema 34) era de -3.88 eV, 0.18 eV menor que el del polímero sin flúor. Los dispositivos OFET de **149** fabricados en condiciones ambientales proporcionaron una

mejora en la movilidad electrónica de $0.43 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ comparándola con la del polímero no fluorado, manteniendo al mismo tiempo una movilidad de huecos alta de hasta $1.85 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.²⁴¹

La sustitución en el isoíndigo del anillo benceno por tiofeno produjo otro nuevo aceptor, el tienoisoíndigo. Sin embargo, los resultados de los OFETs de los copolímeros con este aceptor fueron moderados en comparación con los análogos basados en isoíndigo, alcanzando movilidades de huecos entre 10^{-4} y $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.^{242,243}

²⁴¹ T. Lei, J. H. Dou, Z. J. Ma, C. H. Yao, C. J. Liu, J. Y. Wang, J. Pei. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20025-20028.

²⁴² G. W. P. Van Pruissen, F. Gholamrezaie, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 20387-20393.

²⁴³ Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamoto, S. Seki. *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 484-494.

I.2 Objetivos

En este primer Capítulo de la Tesis se abordará la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de dos tipos diferentes de polímeros π -conjugados, los conocidos como polímeros dador-aceptor de tipo "cable doble" y los polímeros conjugados unidimensionales de tipo D- π -A, con el objetivo de establecer sus posibles aplicaciones en dispositivos (opto)electrónicos.

En el primer apartado del Capítulo se sintetizarán mediante reacciones de acoplamiento C-C tres polímeros de tipo cable doble solubles (**PEPB-AQ**, **PEB-AQ** y **PEF-AQ**), empleando 9,10-antraquinona (**AQ**) como unidad aceptora de electrones combinada con tres comonómeros distintos, alquilnil-fenileno, fenileno y fluoreno, que actúan como espaciadores de diferente longitud entre las unidadesceptoras presentes en la cadena polimérica. El comonómero seleccionado como portador de la unidad aceptora es el **EDOT**, cuyas excelentes propiedades como la disminución del potencial de oxidación, el aumento del carácter hidrófilo así como una disminución en el gap de los polímeros resultantes, lo han convertido en una unidad ampliamente utilizada en la síntesis de polímeros conjugados. A su vez, también se preparan los polímeros sin unidadesceptoras de electrones (**PEPB**, **PEB** y **PEF**) que servirán como referencia para los estudios posteriores.

Los polímeros sintetizados serán caracterizados químicamente empleando técnicas tales como RMN, microanálisis, IR, cromatografía de permeación en gel (GPC), TGA y DSC.

A continuación, serán estudiadas las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas como voltamperometría cíclica, espectroscopia de absorción UV-vis, espectroscopia de absorción UV-vis a tiempo resuelto y espectroscopia de fluorescencia. A su vez, también se realizarán cálculos teóricos que nos permitirán racionalizar los resultados obtenidos. Finalmente, se llevará a cabo la caracterización morfológica de las películas finas de estos polímeros mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM). Estos estudios nos permitirán evaluar la existencia de procesos de transferencia de carga desde la cadena polimérica conjugada a la unidad aceptora de electrones.

En el segundo apartado del Capítulo se sintetizarán una serie de polímeros conjugados unidimensionales de tipo D- π -A orientados a su aplicación en transistores de efecto campo (OFETs). La síntesis se llevará a cabo mediante reacciones de acoplamiento de Stille, empleando un esqueleto de politiofeno como unidad dadora directamente conjugado con unidades de naftaleno monoimida como unidad aceptora de electrones, a través de un espaciador de tipo amidina, el cual posee dos configuraciones distintas para las posiciones de sus átomos, dando lugar a los derivados **NAI** y **NDI**. A su vez, se prepararán dos nuevos sistemas moleculares, **NAI-3T** y **NAI-5T** como modelos monodispersos de los análogos poliméricos.

Los polímeros y moléculas sintetizados también serán caracterizados químicamente empleando las técnicas habituales como RMN, microanálisis, IR, cromatografía de permeación en gel (GPC), TGA y DSC.

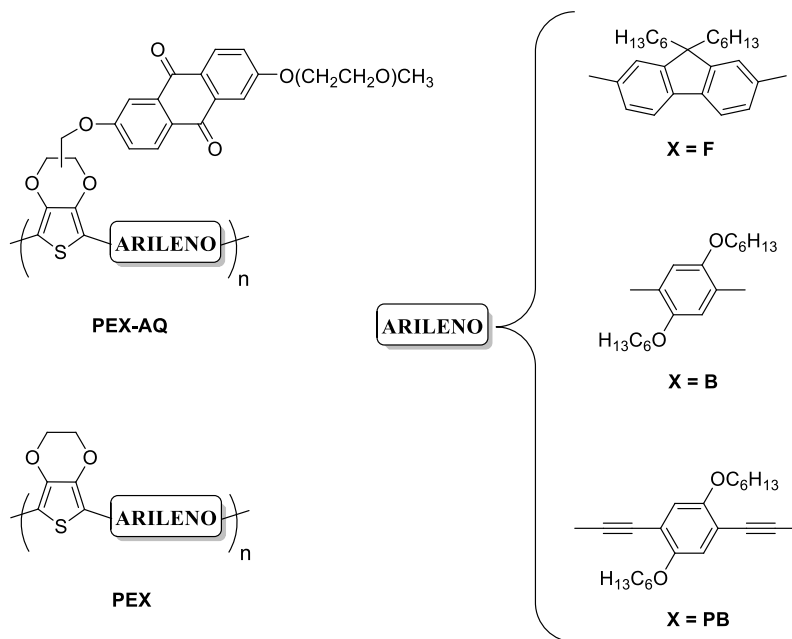
Se llevarán a cabo estudios de voltamperometría cíclica, espectroscopia de absorción UV-vis, espectroscopia de fluorescencia y espectroscopia FT-Raman con objeto de analizar el efecto que las diferentes modificaciones estructurales realizadas en el esqueleto de los polímeros y las moléculas puedan producir sobre la estructura electrónica, la energía de sus orbitales frontera y el empaquetamiento molecular. A su vez, también se investigará la morfología y la microestructura de las películas mediante AFM, así como su rendimiento y propiedades eléctricas en su aplicación final en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs).

I.3 Apartado A:

Polímeros de "cable doble"
basados en politiofeno

I.3.1 Discusión de resultados

En el primer apartado de este Capítulo se presenta la síntesis de una nueva serie de copolímeros π -conjugados dador-aceptor de tipo "cable doble" basados en 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**) (**PEX-AQ** y **PEX**). El esqueleto polimérico dador de electrones está constituido por grupos arileno tales como fenileno, fluoreno alquilado o dietinil-1,4-fenileno, copolimerizados con el grupo **EDOT**, con y sin la cadena lateral de 9,10-antraquinona (**AQ**), como grupo aceptor. En el Esquema 35 se muestra la estructura química y el nombre asignado a cada uno de los copolímeros sintetizados.



Esquema 35. Estructura química de los tres copolímeros de referencia (**PEX**) y de los tres copolímeros funcionalizados con la cadena lateral de 9,10-antraquinona (**PEX-AQ**).

Con el fin de obtener materiales procesables, se introducirán cadenas alquílicas en la cadena polimérica principal. La elección de un espaciador alquílico flexible con una elevada libertad conformacional, y la introducción de cadenas oligoetilenglicol en el polímero funcionalizado con unidades de antraquinona (**AQ**), persiguen la formación de interacciones laterales entre las unidades de **AQ**, aspecto de gran importancia de cara al diseño de polímeros de tipo "cable doble" y su aplicación en electrónica orgánica.

Sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas serán estudiadas en detalle, como una función de la composición de los copolímeros y de la introducción de la cadena lateral de 9,10-antraquinona. A su vez, para obtener una mejor comprensión del efecto de esta cadena lateral, sus propiedades se compararán con las de sus copolímeros de referencia (**PEX**).

Se pondrá especial énfasis en el estudio del comportamiento de agregación y su relación con la flexibilidad del esqueleto del copolímero mediante el estudio de los

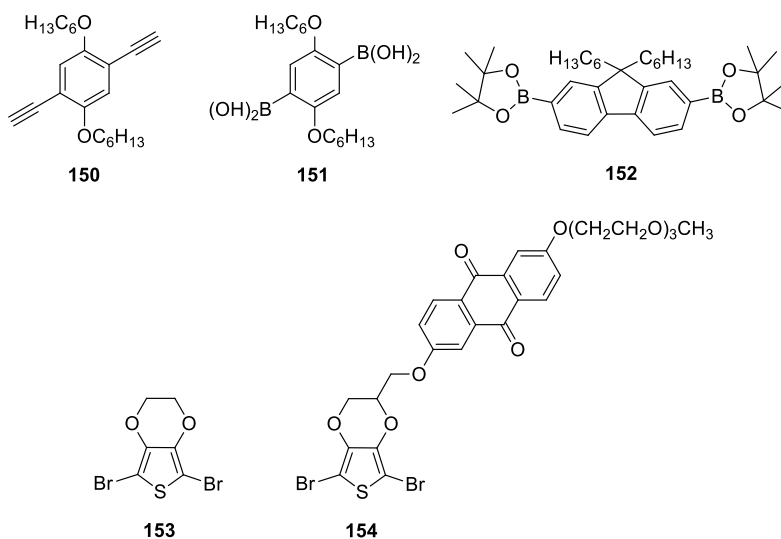
espectros de absorción transitoria triplete-triplete, con el fin de establecer la relevancia del control preciso de la arquitectura del copolímero para una afinación adecuada de sus propiedades ópticas y electrónicas.

Además, se estudiará la morfología de las películas delgadas de los copolímeros mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), así como sus propiedades térmicas mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Finalmente, se utilizan cálculos DFT para racionalizar los resultados experimentales.

A continuación, se detallará la síntesis de los copolímeros deseados.

I.3.1.1 Síntesis de copolímeros PEX y PEX-AQ.

Para poder llevar a cabo la síntesis de los copolímeros deseados es necesario, en primer lugar, la preparación de los comonómeros adecuadamente funcionalizados para su posterior unión mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Paladio (Esquema 36).



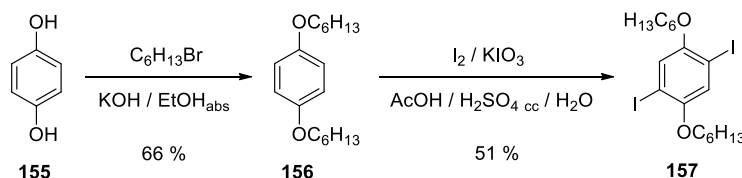
Esquema 36. Estructura química de los comonómeros necesarios para la síntesis de los copolímeros **PEX** y **PEX-AQ**.

I.3.1.1.1 Síntesis de comonómeros basados en fenileno, fluoreno y dietinil-1,4-fenileno.

Los comonómeros deben contener grupos funcionales que permitan su polimerización mediante acoplamientos de Sonogashira y de Suzuki. De este modo es posible modificar la naturaleza de la cadena principal mediante la variación del tipo de enlace entre los anillos aromáticos.

Inicialmente se ha sintetizado un derivado bencénico dihalogenado, el 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodofenol (**157**) (Esquema 37), el cual posee los átomos de halógeno que posibilitarán posteriormente la introducción de los grupos funcionales adecuados para la obtención de los comonómeros **150** y **151**, cuya funcionalización permite la copolimerización a través de estos acoplamientos C-C catalizados por Pd.

La ruta sintética seguida para la síntesis del compuesto **157** se detalla en el Esquema 37. Así, el tratamiento de la hidroquinona (**155**) con 1-bromohexano en una suspensión de hidróxido de potasio en etanol absoluto, permitió obtener el 1,4-dihexiloxibenceno (**156**) con un rendimiento del 66 % tras su purificación por recristalización en etanol.^{244a} En este compuesto los grupos fenólicos, ahora en forma de éteres, no interfieren en la reacción de halogenación. De este modo, la posterior reacción de yodación del 1,4-dihexiloxibenceno (**156**) en presencia de yodo y yodato potásico en una mezcla de agua, ácido acético y ácido sulfúrico concentrado, permitió obtener el 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) con un rendimiento del 51 %, ²⁴⁵ el cual será empleado a continuación como síntón en la síntesis de los comonómeros **150** y **151**.



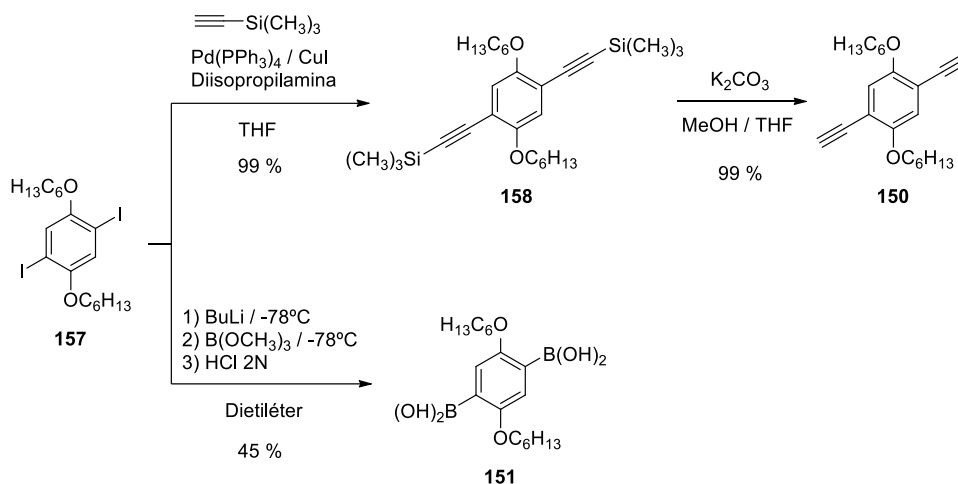
Esquema 37. Síntesis del compuesto **157**.

La reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento entre un derivado halogenado aromático y un alquino terminal, usando un catalizador de Pd, una sal de Cu (I) como co-catalizador y una amina como medio básico. Por tanto, es necesario la preparación del compuesto **150**, el cual posee dos grupos alquino terminales (Esquema 38).²⁴⁵ De este modo, el 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) se hizo reaccionar con trimetilsililacetileno en las condiciones antes descritas para la reacción de Sonogashira,

²⁴⁴ a) S.-B. Lei, K. Deng, Y.-L. Yang, Q.-D. Zeng, C. Wang, Z. Ma, P. Wang, Y. Zhou, Q.-L. Fan, W. Huang. *Macromolecules*, **2007**, 40 (13), 4552-4560. b) J. L. Lowe, D. A. Peak, T. I. Watkins. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3286-3292.

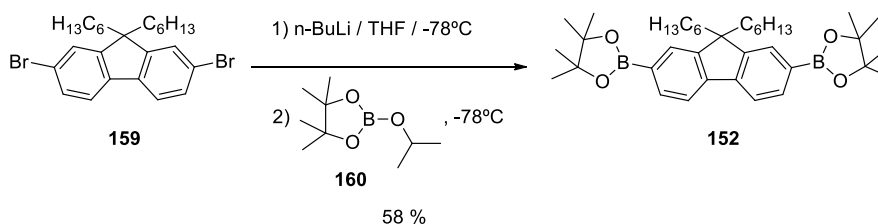
²⁴⁵ a) C.-Z. Zhou, T. Liu, J.-M. Xu, Z.-K. Chen. *Macromolecules*, **2003**, 36 (5), 1457-1464. b) C. Weder, M. S. Wrighton. *Macromolecules*, **1996**, 29 (15), 5157-5165.

dando lugar al derivado **158**, el cual fue purificado mediante cromatografía en columna, proporcionando un rendimiento del 99 %.²⁴⁶ Finalmente, la desprotección de los grupos alquino terminales en medio básico de carbonato potásico dio lugar al comonomero **150** con un rendimiento del 99 %.²⁴⁶ El producto fue purificado mediante cromatografía en columna y presenta la funcionalidad adecuada para ser copolimerizado mediante acoplamiento de Sonogashira.



Esquema 38. Síntesis de los comonomeros **150** y **151**.

A partir del derivado **157**, también se sintetizó el comonomero **151**, cuya funcionalidad permite llevar a cabo reacciones de copolimerización de Suzuki, que conducen a la formación de enlaces C-C sencillos por acoplamiento entre un derivado halogenado aromático y un éster o ácido borónico, utilizando un catalizador de Paladio en un medio básico de carbonato potásico. Así, el 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) fue tratado sucesivamente con *n*-butillitio y borato de trimetilo a -78°C , y finalmente con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 2N para dar lugar al comonomero **151** con un rendimiento del 45 % (Esquema 38).²⁴⁷



Esquema 39. Síntesis del comonomero **152**.

²⁴⁶ C. Xue, F. T. Luo. *Tetrahedron*, **2004**, 60, 6285-6294.

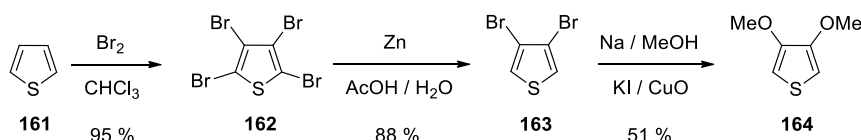
²⁴⁷ C. J. Wu, C. Xue, Y. M. Kuo, F. T. Luo. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 4735-4741.

Por otro lado, se sintetizó el comonomero de fluoreno **152** (Esquema 39), el cual también permite llevar a cabo reacciones de Suzuki. Para ello, el 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno (**159**), disponible comercialmente, fue tratado sucesivamente con n-butillitio y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborolano (**160**) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que proporcionó el comonomero **152** con un rendimiento del 58 %.²⁴⁸

I.3.1.1.2 Síntesis de comonomeros basados en EDOT.

Al igual que ocurría anteriormente, estos comonomeros también deben contener grupos funcionales que permitan su polimerización mediante acoplamientos de Sonogashira y Suzuki, por tanto, serán obtenidos como derivados dihalogenados de **EDOT** que pueden dar lugar a reacciones de acoplamiento cruzado con cada uno de los comonomeros electrodadores ya sintetizados.

En primer lugar, es necesario llevar a cabo la síntesis de 3,4-dimetoxitiofeno (**164**) (Esquema 40), el cual nos permitirá obtener ambos comonomeros basados en **EDOT**. De este modo, la polibromación de tiofeno (**161**) mediante su tratamiento con bromo en cloroformo permite obtener el tetrabromotiofeno (**162**),²⁴⁹ que puede ser deshalogenado selectivamente en sus posiciones α en presencia de Zn y una mezcla de ácido acético/agua para dar lugar al 3,4-dibromotiofeno (**163**) con un rendimiento del 88 %, ²⁵⁰ tras su purificación mediante destilación a vacío ($92\text{--}93\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ mmHg}$).²⁵¹ A continuación, los átomos de bromo fueron reemplazados por grupos metoxi en un medio básico de metóxido de sodio en metanol, en presencia de yoduro potásico y óxido de cobre (I), para dar lugar al 3,4-dimetoxitiofeno (**164**), el cual fue purificado mediante cromatografía en columna proporcionando un rendimiento del 51 %.²⁴⁹



Esquema 40. Síntesis del compuesto **164**.

Este compuesto es un versátil sintón para la obtención de una gran variedad de derivados de **EDOT** mediante reacciones de transesterificación,²⁵² que nos permitirá obtener el **EDOT 153** y el clorometil-**EDOT 168** (Esquema 41). Para ello, el 3,4-

²⁴⁸ a) W. Tang, L. Ke, L. Tan, T. Lin, T. Kietzke, Z.-K. Chen. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6164-6171. b) S. Beaupre, M. Ranger, M. Leclerc. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 1013-1018.

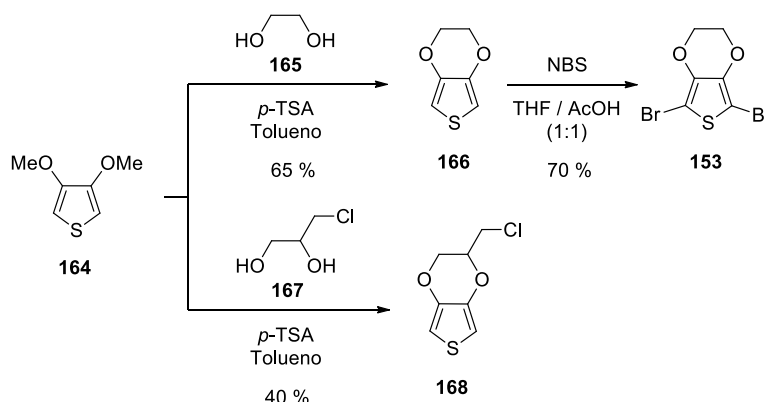
²⁴⁹ B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meier. *J. Mol. Struct.*, **2000**, *521*, 285-301.

²⁵⁰ S. Gronowitz. *Acta Chem. Scand.*, **1959**, *13*, 1045-1046.

²⁵¹ a) Y. Xie, B.-M. Wu, F. Xue, S.-C. Ng, T. C. W. Mak, T. S. Andy Hor. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3988-3995. b) S.-O. Lawesson. *Ark. Kemi.* **1957**, *11*, 317-322.

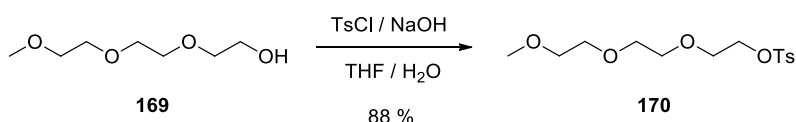
²⁵² D. Caras-Quintero, P. Bäuerle. *Chem. Commun.*, **2004**, *8*, 926-927.

dimetoxitiofeno (**164**) fue tratado con 3-cloro-1,2-propanodiol (**165**), empleando tolueno como disolvente y ácido *p*-toluensulfónico como catalizador, para obtener el derivado clorometil-EDOT **168** con un rendimiento del 40 %.⁸⁴ El mismo procedimiento es utilizado para la síntesis del **EDOT** **166** con un rendimiento del 65 %, el cual es posteriormente bromado en las posiciones α del anillo de tiofeno por reacción con NBS, proporcionando el comonomero **153**, que es purificado mediante cromatografía en columna proporcionando un rendimiento del 70 %.²⁵³ Este producto se oxida con facilidad para dar **PEDOT** en presencia de oxígeno, por lo que se debe conservar en frío bajo atmósfera de argón.



Esquema 41. Síntesis del comonomero **153** y el compuesto **168**.

Una vez sintetizado el derivado **168**, se procedió a la síntesis de la unidad aceptora de 9,10-antraquinona (**AQ**) (**172**), la cual posee una cadena lateral oligoetilenglicol y un grupo fenol libre que permite su unión covalente con el clorometil-EDOT **168** mediante reacciones de eterificación de Williamson.



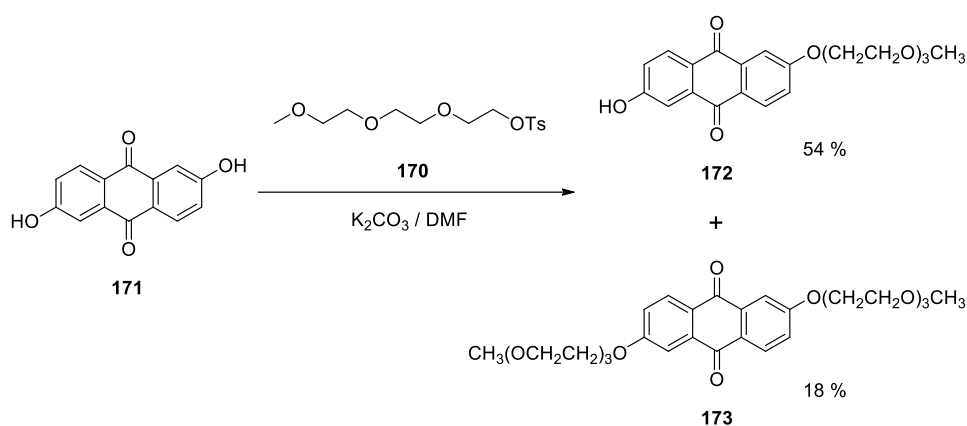
Esquema 42. Síntesis del compuesto **170**.

Primeramente, es necesario preparar el derivado de oligoetilenglicol **170** para su posterior unión con el ácido antrafláxico (**171**), lo cual nos permitirá introducir la cadena lateral en la unidad de antraquinona. Para ello, se hace reaccionar el etilenglicol **169** con cloruro de tosilo en medio básico de hidróxido sódico, dando lugar al compuesto **170**, el

²⁵³ P. H. Aubert, M. Knipper, L. Groenendaal, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande. *Macromolecules*, **2004**, 37, 4087-4098.

cual fue purificado mediante cromatografía en columna proporcionando un rendimiento del 88 %. (Esquema 42).²⁵⁴

A continuación, la reacción de transesterificación en medio básico de carbonato potásico entre el ácido antraflávico (**171**) y el derivado de oligoetilenglicol **170**, permitió preparar los derivados funcionalizados de antraquinona **172** y **173** (Esquema 43). La reacción se llevó a cabo en condiciones de control estequiométrico para favorecer la formación del derivado monosustituido, aunque inevitablemente también se obtuvo el compuesto **173**, el cual pudo ser separado mediante cromatografía en columna, proporcionando rendimientos del 54 % para el derivado **172** y del 18 % para **173**.⁹⁶

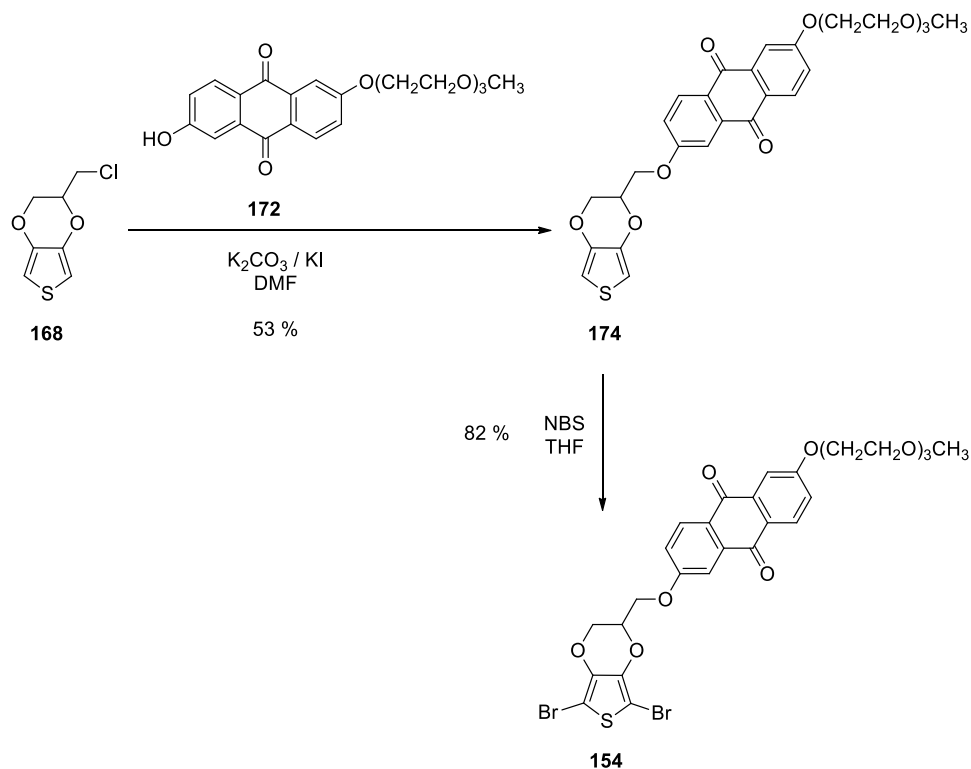


Esquema 43. Síntesis de los compuestos **172** y **173**.

Una vez obtenido el derivado de 9,10-antraquinona (AQ) (**172**), se pudo llevar a cabo la reacción de eterificación de Williamson entre el derivado **172** y el clorometil-EDOT **168**, utilizando un medio básico de carbonato potásico en *N,N'*-dimetilformamida y una pequeña cantidad de yoduro potásico como catalizador. La purificación mediante cromatografía en columna proporcionó el compuesto **174** con un rendimiento del 53 % (Esquema 44).⁹⁶

Por último, la bromación en las posiciones α del anillo de tiofeno por tratamiento con N-bromosuccinimida (NBS) dio lugar al comonomero **154** como un sólido amarillo, el cual fue purificado mediante cromatografía en columna, obteniéndose un rendimiento del 82 % (Esquema 44).

²⁵⁴ J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6536-6542.



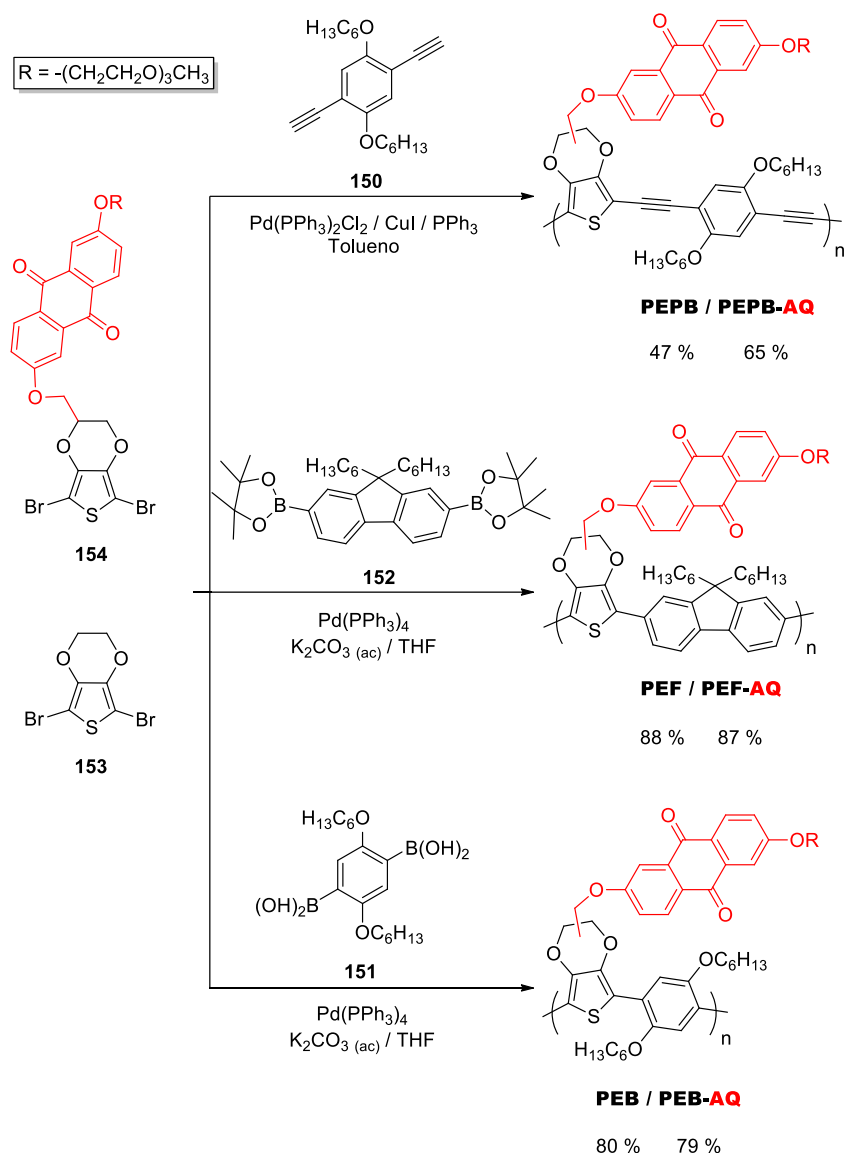
Esquema 44. Síntesis del comonomero **154**.

I.3.1.1.3 Síntesis de los copolímeros dador-aceptor basados en EDOT mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Paladio.

La síntesis de los copolímeros dador-aceptor basados en **EDOT** fue llevada a cabo mediante acoplamientos de Sonogashira y Suzuki, tal y como se muestra en el Esquema 45.

Los polímeros **PEPB** y **PEPB-AQ** fueron obtenidos respectivamente de los comonomeros **154** y **153** mediante reacción de polimerización por acoplamientos de Sonogashira con 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**150**), en presencia del catalizador $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, yoduro de cobre como co-catalizador y trifenilfosfina, utilizando tolueno anhidro desoxigenado como disolvente (Esquema 45).

Los copolímeros fueron precipitados por adición lenta del crudo de reacción sobre metanol, y los sólidos fueron purificados mediante sucesivas precipitaciones del polímero disuelto en cloroformo con metanol. Finalmente, se secaron a vacío obteniéndose rendimientos del 47 % para **PEPB** y 65 % para **PEPB-AQ**.



Esquema 45. Síntesis de los copolímeros dador-aceptor basados en **EDOT**.

La reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento de alquinos terminales con haluros de arilo o vinilo. El mecanismo de la reacción de polimerización transcurre a través de sucesivos ciclos catalíticos de Sonogashira hasta la consumición total de los monómeros (Figura 13).²⁵⁵

²⁵⁵ a) R. Chinchilla, C. Najera. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40 (10), 5084-5121. b) M. Garcia-Melchor, A. A. C. Braga, A. Lledos, G. Ujaque, F. Maseras. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46 (11), 2626-2634. c) A. M. Thomas, A. Sujatha, G. Anilkumar. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 21688-21698. d) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara. *Tetrahedron Letters*, **1975**, 16 (50), 4467-4470.

Aunque el mecanismo de reacción del ciclo catalítico no ha sido totalmente establecido y han sido propuestos recientemente mecanismos de reacción alternativos,²⁵⁶ el más aceptado transcurre a través de dos ciclos catalíticos acoplados,^{255a} el del paladio y el del cobre, éste último menos conocido.²⁵⁷

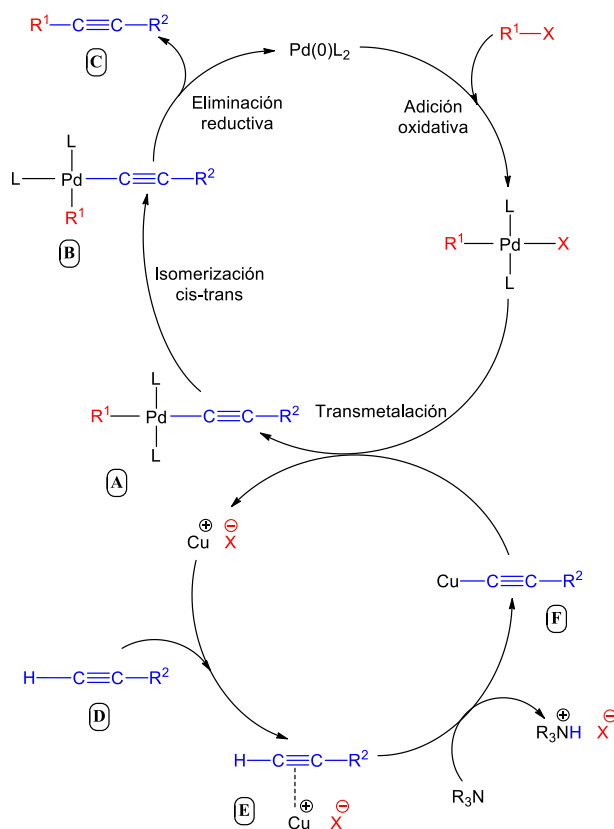


Figura 13. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento de Sonogashira.

En el primero, en presencia de PPh_3 el catalizador de paladio (II) se activa por reducción al complejo de paladio (0) de 14 de electrones $\text{Pd}(0)\text{L}_2$, el cual reacciona con el haluro de arilo o de vinilo mediante adición oxidativa para producir el intermedio $\text{R}^1\text{Pd}(\text{II})\text{L}_2\text{X}$. Posteriormente, la reacción de transmetalación de éste con el acetiluro de cobre (I) (F) producido en el otro ciclo catalítico, da lugar al complejo A, cuya isomerización cis-trans proporciona el complejo B. En la etapa final, este complejo experimenta una eliminación reductora para producir el alquino deseado C, así como la regeneración del catalizador de paladio (Figura 13).

En el segundo ciclo, se cree que la presencia de una base promueve la formación de un complejo π (E) entre el alquino terminal D y el haluro de cobre (I), que hace más ácido

²⁵⁶ L.-H. Zou, A. J. Johansson, E. Zuidema, C. Bolm. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8144-8152.

²⁵⁷ R. Chinchilla, C. Najera. *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (3), 874-922.

el protón de dicho alquino, lo que lleva a la formación del acetiluro de cobre (I) (F) necesario en la etapa de transmetalación y finalmente, a la regeneración del haluro de cobre (Figura 13).

Por otro lado, los copolímeros **PEF**, **PEF-AQ**, **PEB** y **PEB-AQ** fueron sintetizados mediante acoplamientos de Suzuki. Así, fueron obtenidos mediante reacción de una mezcla equimolecular del comonomero **154** ó **153** con el ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-fenildiborónico (**151**) o 2,2'-(9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(1,3,2-dioxaborolano) (**152**), en presencia del catalizador Pd(PPh₃)₄ y un medio básico de carbonato potásico, en una mezcla de tetrahidrofurano y agua desoxigenados (Esquema 45).

Finalizada la reacción, los copolímeros resultantes fueron precipitados del crudo de reacción mediante la adición de metanol y purificados mediante sucesivas precipitaciones del polímero disuelto en cloroformo con metanol. Finalmente, se secaron a vacío obteniéndose rendimientos del 87 % para **PEF-AQ**, 88 % para **PEF**, 79 % para **PEB-AQ** y 80 % para **PEB**.

El mecanismo de la reacción de polimerización consiste también en sucesivos ciclos catalíticos de Suzuki hasta la consumición total de los monómeros (Figura 14).^{258c,d,e}

Aunque han sido publicados distintos artículos con avances y distintas variantes,²⁵⁸ la reacción de Suzuki clásica consiste en el acoplamiento en medio básico para formar un enlace carbono-carbono entre un ácido o éster borónico y un haluro, catalizada por un complejo de paladio (0).²⁵⁹

El mecanismo más aceptado comienza con la adición oxidativa del haluro sobre el catalizador activo de paladio (0) (A) para formar la especie de organopaladio B. Durante esta etapa, el catalizador de paladio se oxida de paladio (0) a paladio (II), formándose inicialmente el complejo cis-paladio, que isomeriza rápidamente a la forma trans.²⁶⁰ Posteriormente, este complejo intercambia el haluro por un grupo hidroxilo por acción del medio básico proporcionando el complejo C, el cual a través de la reacción de transmetalación con el organoborato D forma la especie de organopaladio E. Este complejo experimenta una isomerización cis-trans que permite la posterior reacción de eliminación reductora, dando lugar al producto deseado G y permitiendo la regeneración del catalizador de paladio (0) (Figura 14).

²⁵⁸ a) N. Miyaoura, A. Suzuki. *Chem. Rev.*, **1995**, 95 (7), 2457-2483. b) A. Suzuki. *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, 63 (3), 419-422. c) A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147-168. d) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9633-9695. e) A. O. Aliprantis, J. W. Canary. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (15), 6985-6986. f) H. C. Brown, A. Suzuki. "Organic Syntheses via Boranes", Vol. 3, Aldrich, **2003**.

²⁵⁹ a) N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki. *Tetrahedron Letters*, **1979**, 20 (36), 3437-3440. b) N. Miyaoura, A. Suzuki. *Chem. Comm.*, **1979**, 19, 866-867.

²⁶⁰ A. L. Casado, P. Espinet. *Organometallics*, **1998**, 17 (5), 954-959.

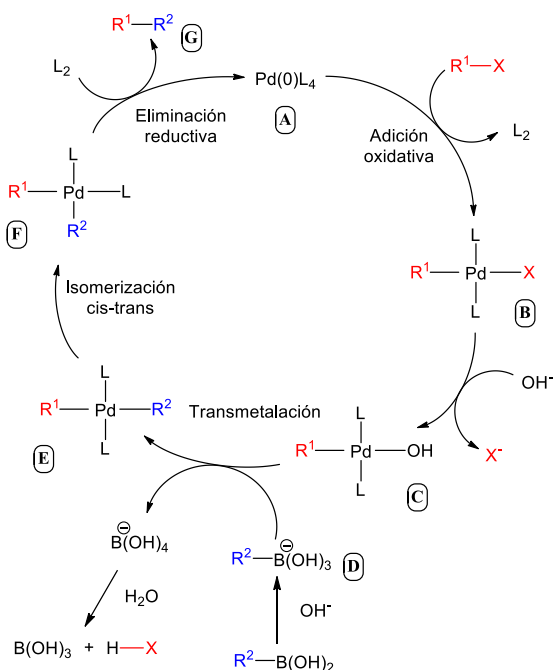


Figura 14. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento de Suzuki.

Es imprescindible el uso de una base inorgánica, debido a la baja nucleofilia de los compuestos de boro. La base activa tanto al ácido borónico, haciéndolo más nucleófilo, como al complejo B, convirtiéndolo en el complejo C, con el que la transmetalación ocurre más rápidamente.^{258e,261}

La cadena oligoetilenglicol presente en la unidad electroaceptora y las cadenas alquílicas en el esqueleto polimérico, proporcionaron suficiente solubilidad a los copolímeros en los disolventes orgánicos habituales para permitir su completa caracterización mediante resonancia magnética nuclear (RMN), así como estudios electroquímicos y fotofísicos. También fueron realizados los análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) con el fin de determinar la longitud y el número de unidades de las cadenas poliméricas en cada uno, así como los correspondientes análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los copolímeros funcionalizados con antraquinona para conocer el comportamiento térmico de los mismos. Todos los copolímeros eran solubles en disolventes como tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo, e insolubles en disolventes como hexano y metanol.

En los espectros de ¹H-RMN de los tres copolímeros de referencia no se observan los protones aromáticos de la unidad de antraquinona, así como la señal del grupo

²⁶¹ K. László, B. Czákó. "Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis". Elsevier Academic Press., **2005** (ISBN: 978-0124297852).

metilideno, ni la cadena lateral de oligoetilenglicol. A modo de ejemplo, en las Figuras 15 y 16 se muestran los espectros de ^1H -RMN de **PEF** y **PEB-AQ** respectivamente, en cloroformo deuterado.

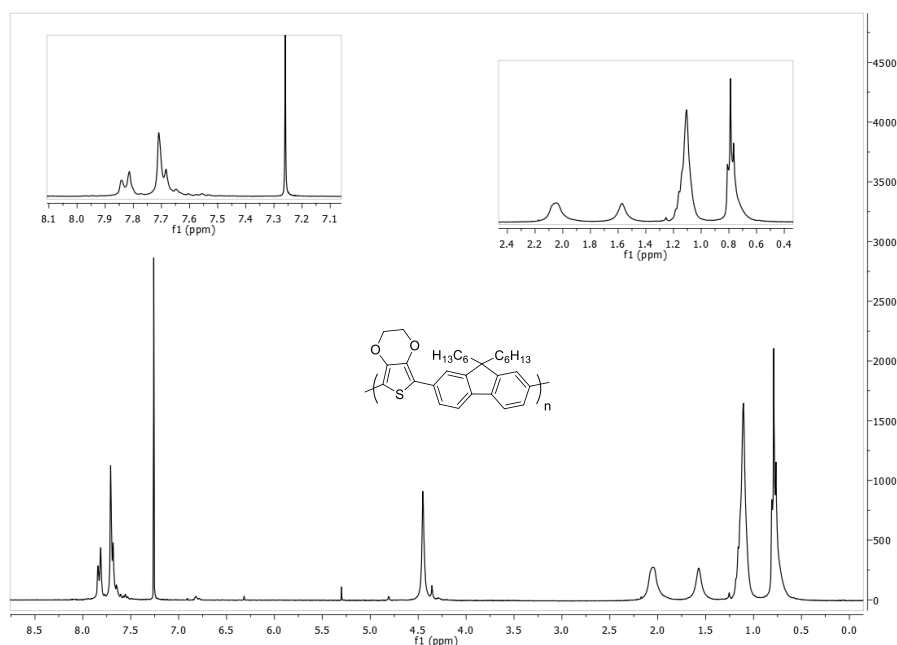


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN de **PEF** en CDCl_3 .

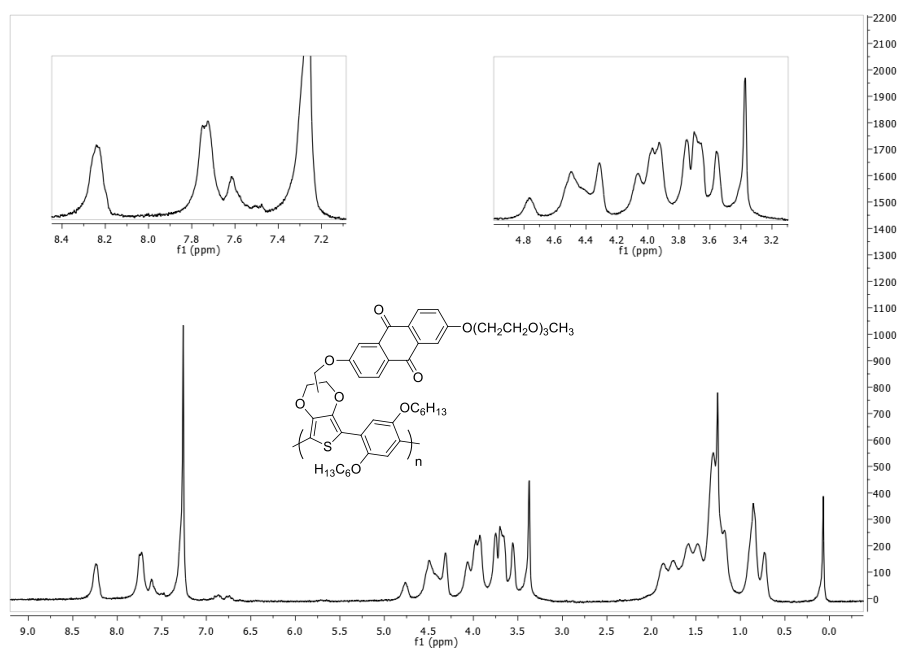


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN de **PEB-AQ** en CDCl_3 .

Los espectros de ^1H -RMN de los tres copolímeros dador-aceptor mostraron características comunes por la presencia en todos ellos de la unidad de 9,10-antraquinona. Los protones aromáticos de esta unidad aparecen entre 7.1 y 8.4 ppm. Entre 6.9 y 7.9 ppm se encuentran las señales aromáticas de los anillos de benceno y fluoreno. A campos más altos, entre 4.70 y 4.86 ppm, se observa la señal del grupo metilideno que actúa de unión entre la cadena polimérica y la unidad aceptora. A valores de desplazamiento químico menores, primero aparecen las señales de los metilenos unidos a átomos de oxígeno, pertenecientes a las cadenas laterales de oligoetilenglicol y alcoxídicas, así como al grupo etilendioxo del **EDOT**. Finalmente, se muestran las señales pertenecientes a las cadenas alquílicas (Figura 16).

En los espectro de ^{13}C -RMN de los tres copolímeros dador-aceptor se pudieron apreciar las señales de los grupos carbonilos en torno a 180 ppm, así como las de los carbonos aromáticos de la unidad de antraquinona (*ca.* 164 ppm) y de los grupos fenilo (*ca.* 150 ppm) unidos a cadenas alcoxídicas y oligoetilenglicol. Para los copolímeros **PEF-AQ** y **PEF**, también fue claramente visible el carbono de la posición puente del anillo de fluoreno en torno a 53 ppm. A modo de ejemplo, en las Figuras 17 y 18 se muestran los espectros de ^{13}C -RMN de **PEB-AQ** y **PEF** respectivamente, en cloroformo deuterado.

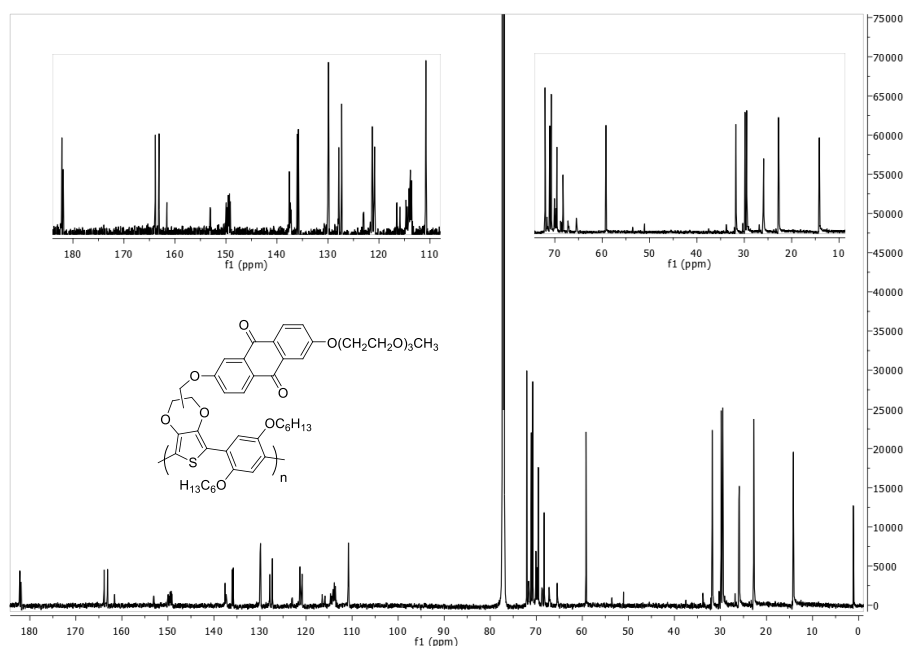


Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN de **PEB-AQ** en CDCl_3 .

El estudio estructural mediante espectroscopia infrarroja mostró una banda en torno a 1670 cm^{-1} para los tres copolímeros dador-aceptor, correspondiente a los grupos

carbonilo de la unidad de antraquinona, la cual no se encuentra presente en los espectros de los copolímeros de referencia.

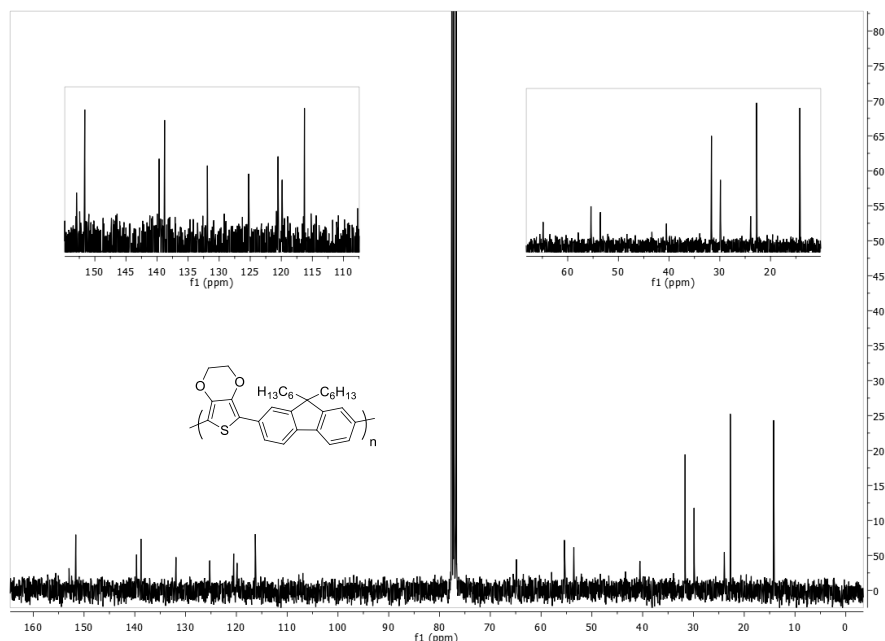


Figura 18. Espectro de ^{13}C -RMN de **PEF** en CDCl_3 .

Finalmente, se determinó la pureza de los copolímeros a través de microanálisis, obteniéndose valores concordantes con los esperados con ligeras variaciones que pueden ser asociadas a la existencia de agua, disolventes o alguna impureza que quedan atrapados en la estructura de los polímeros.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) mostró que el peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros obtenidos varía entre 6.7 y 25.3 Kg/mol mientras que los valores de los pesos moleculares promedio en número (M_n) están comprendidos entre 5.2 y 13.0 Kg/mol (Tabla 1), lo cual supone polidispersidades de los copolímeros entre 1.3 y 2.2. Para cada pareja de copolímeros, se observa que los derivados funcionalizados **PEPB-AQ** y **PEB-AQ** son más cortos que sus correspondientes copolímeros de referencia, sin embargo, en la pareja **PEF-AQ/PEF** no se observan grandes diferencias tanto para M_n como para M_w . Los valores de polidispersidades son moderados para todos los copolímeros, lo cual puede ser atribuido a una corta longitud de la cadena polimérica, obteniéndose la menor polidispersión para el copolímero **PEB-AQ** (Tabla 1).

Polímero	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PD = M _w / M _n
PEPB-AQ	5500	7900	1.4
PEF-AQ	6400	12500	2.0
PEB-AQ	5200	6700	1.3
PEPB	13000	25300	2.0
PEF	6200	13200	2.2
PEB	7600	11100	1.4

Tabla 1. M_n: peso molecular promedio en número; M_w: peso molecular promedio en peso; M_w / M_n: índice de polidispersidad. Valores determinados mediante GPC con 1,2,4-triclorobenceno como eluyente a 145 °C, utilizando calibración frente a poliestireno como patrón.

El análisis termogravimétrico en atmósfera inerte muestra temperaturas de descomposición comprendidas entre 403 y 336 °C para una pérdida de peso del 8 %, lo cual verifica la alta estabilidad térmica de los copolímeros (Figura 19 y Tabla 2).

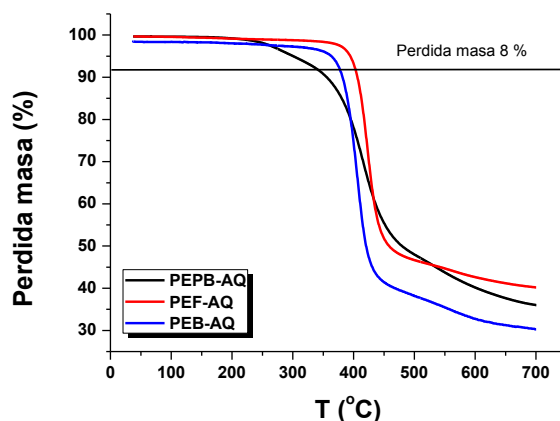


Figura 19. Termogramas de los copolímeros funcionalizados con antraquinona (AQ).

Polímero	T _d (°C)	Perdida 1 (% peso)	Perdida 2 (% peso)	Perdida 3 (% peso)	% peso perdido (700 °C)
PEPB-AQ	336	0.5	49.9	13.6	64.0
PEF-AQ	403	0.6	51.2	8.2	60.0
PEB-AQ	376	1.7	55.9	12.4	70.0

Tabla 2. T_d: Temperatura de comienzo de la descomposición del polímero para una pérdida de peso del 8 %. Calentamiento desde 35 °C a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

También fueron realizados los análisis termogravimétricos de los copolímeros **PEB** y **PEB-AQ** en aire. De la comparación de ambos se deduce una mayor estabilidad térmica del derivado funcionalizado con unidades de antraquinona (Figura 20).

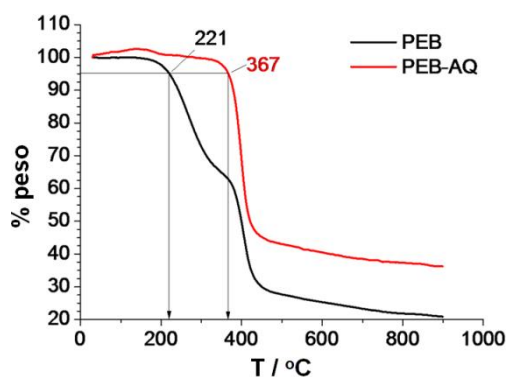


Figura 20. TGA de los copolímeros **PEB** y **PEB-AQ** a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire.

Por otro lado, los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperaturas de 25 a 150 °C no mostraron transiciones térmicas para ninguno de los copolímeros funcionalizados con antraquinona. La ausencia de transiciones térmicas sugiere que las temperaturas de degradación son superiores a 150 °C, lo cual concuerda con lo observado en los análisis termogravimétricos. A modo de ejemplo, en la Figura 21 se representa el análisis DSC del copolímero **PEB-AQ**.

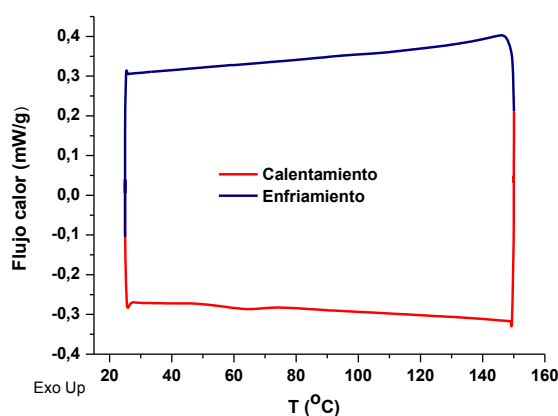


Figura 21. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperaturas de 25 a 150 °C del copolímero **PEB-AQ**.

I.3.1.2 Propiedades electrónicas de absorción.

I.3.1.2.1 Espectroscopia UV-Vis de los copolímeros PEX vs. PEX-AQ.

La Figura 22 muestra los espectros de absorción UV-vis de los copolímeros dador-aceptor **PEX-AQ** y de sus correspondientes copolímeros de referencia **PEX**, en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente. Por medio de ellos se estimó el gap óptico

(E_g^{opt}) a partir de la mayor longitud de onda (λ_{onset}) que marca el comienzo de la absorción (Tabla 3), aplicando a continuación la siguiente ecuación.²⁶²

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}}$$

E_g^{opt} = Energía del gap óptico (eV).

λ_{onset} = Mayor longitud de onda que marca el comienzo de la absorción (nm).

h = Constante de Planck ($4.1356673310 \times 10^{-15}$ eV·s).

c = Velocidad de la luz ($2.99792458 \times 10^{17}$ nm/s).

Los espectros de los compuestos de referencia **PEX** muestran bandas de absorción intensas en torno a 450 nm correspondientes a las transiciones π - π^* del esqueleto conjugado del polímero, observándose un desplazamiento hacia el rojo poco significativo en el orden **PEF** > **PEPB** > **PEB** (Figura 22). Por otro lado, la inserción del grupo antraquinona provoca un cambio en el orden del desplazamiento batocrómico a **PEB-AQ** > **PEF-AQ** > **PEPB-AQ**. Los espectros de los copolímeros **PEF-AQ** y **PEPB-AQ** consisten básicamente en la superposición aproximada de los espectros de absorción de los dos grupos electroactivos individuales, lo que sugiere una interacción intramolecular poco significativa en el estado fundamental entre los dos cromóforos, el copolímero y la unidad de antraquinona.

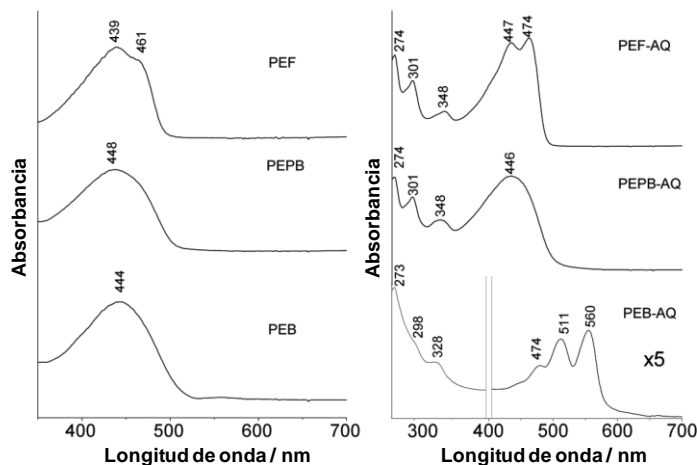


Figura 22. Espectros de absorción de los copolímeros **PEX** (izquierda) y sus homólogos sustituidos con antraquinona **PEX-AQ** (derecha) en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente.

En contraste, se observa un patrón espectral diferente para el copolímero **PEB-AQ** con fenileno como comonómero, con la aparición de la banda de absorción correspondiente a la cadena polimérica vibrónicamente estructurada (Figura 22), con

²⁶² R. Ponce Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8440-8452.

máximos a 474, 511 y 560 nm, así como desplazada batocrómicamente alrededor de 70 nm (Tabla 3), lo cual a menudo aparece en polímeros conjugados debido a la rigidificación de la cadena principal del polímero, que en este caso es posiblemente promovido por la inserción de la unidad de antraquinona que induce un determinado orden en la cadena polimérica.

Copolímero	Concentración (μM)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
PEPB-AQ	6.48	446	110000	512	2.42
PEF-AQ	4.58	474	189000	498	2.49
PEB-AQ	6.23	560	91600	594	2.09
PEPB	3.21	448	160000	514	-
PEF	4.93	461	194000	498	-
PEB	4.41	444	260000	524	-

Tabla 3. Propiedades fotofísicas de los copolímeros **PEX** y sus homólogos sustituidos con antraquinona **PEX-AQ** en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente.

Tanto el desplazamiento hacia el rojo del espectro como la división de las bandas de absorción pueden ser explicadas por la formación de agregados como resultado de las interacciones entre cadena poliméricas.²⁶³⁻²⁶⁵ Estas interacciones intermoleculares conducen a una división de los estados excitados (división de Davydov) cuando se comparan con los de las cadenas simples del polímero. Aunque la división de Davydov a menudo se observa en el estado sólido, está bien fundamentado que el mismo fenómeno afecta a los espectros de absorción de moléculas de pigmentos en disolución cuando forman dímeros o agregados. En concreto, para **PEB-AQ**, la formación de agregados probablemente impulsados por el apilamiento π - π entre una unidad de antraquinona de una cadena con el esqueleto polimérico de una cadena adyacente (dada la longitud del espaciador alquílico entre la cadena polimérica y la unidad de antraquinona), permite una estructura π rigidificada de tipo "sandwich".

Además, está bien documentado en la bibliografía que la presencia de unidades planas como las de AQ y grupos alcoxi largos, permite establecer interacciones por apilamiento π - π , que dan como resultado unas interacciones supramoleculares más favorables.^{249,265-269}

²⁶³ T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *104*, 237-255.

²⁶⁴ C.-C. Wang, Y. Gao, A. P. Shreve, C. Zhong, L. Wang, K. Mudalige, H.-L. Wang, M. Cotlet. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 16110-16117.

²⁶⁵ F. Brustolin, F. Goldoni, E. W. Meijer, N. A. J. M. Sommerdijk. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1054-1059.

²⁶⁶ D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, R. Seeber, F. Goldoni, M. Affronte, F. Nava. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1390-1397.

²⁶⁷ A. B. Koren, M. D. Curtis, J. W. Kampf. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1519-1522.

²⁶⁸ A. Viinikanoja, S. Areva, N. Kocharova, T. Ääritalo, M. Vuorinen, A. Savunen, J. Kankare, J. Lukkari. *Langmuir*, **2006**, *22*, 6078-6086.

²⁶⁹ Y. Wang, W. B. Euler, B. L. Lucht. *Chem. Commun.*, **2004**, 686-687.

Un efecto colateral de esta interacción es el desplazamiento de las tres bandas de absorción asociadas con la unidad **AQ** (observadas a 273, 298 y 328 nm en **PEB-AQ** y a 274, 301 y 348 nm en la antraquinona disustituida **173**) (Figura 23). Estos resultados están en consonancia con la estructura molecular flexible del esqueleto basado en fenileno-**EDOT**, descrita más adelante en los cálculos teóricos (véase la discusión más adelante).

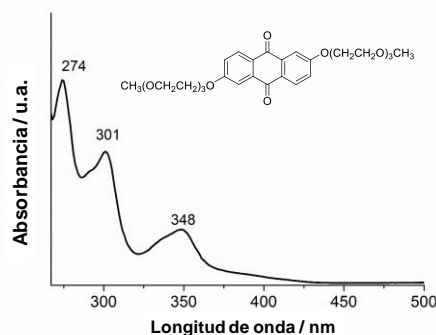


Figura 23. Espectro de absorción de la antraquinona disustituida **173** en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente.

Se observa también una evolución similar del patrón espectral a lo largo de la serie de copolímeros cuando se utiliza 2-metil-tetrahydrofurano como disolvente (Figura 24).

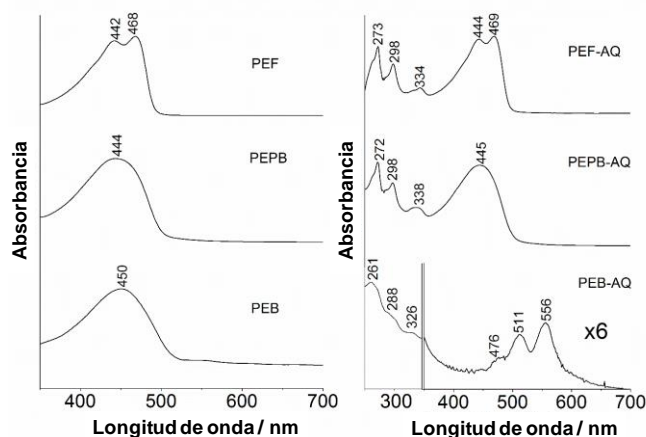


Figura 24. Espectros de absorción de los copolímeros **PEX** (izquierda) y sus homólogos sustituidos con antraquinona **PEX-AQ** (derecha) en 2-metil-tetrahydrofurano a temperatura ambiente.

Por último, los espectros UV-vis en película fina de los copolímeros funcionalizados con antraquinona muestran un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción debido al mejor empaquetamiento entre las cadenas poliméricas que se

produce en estado sólido (Figura 25). La magnitud del desplazamiento sigue el orden **PEPB-AQ** > **PEF-AQ** > **PEB-AQ**, siendo prácticamente inapreciable para **PEB-AQ**, probablemente debido a que las interacciones por apilamiento π - π presentes en disolución, que dan como resultado unas interacciones supramoleculares más favorables, permiten un grado de empaquetamiento máximo que no se incrementa en el estado sólido.

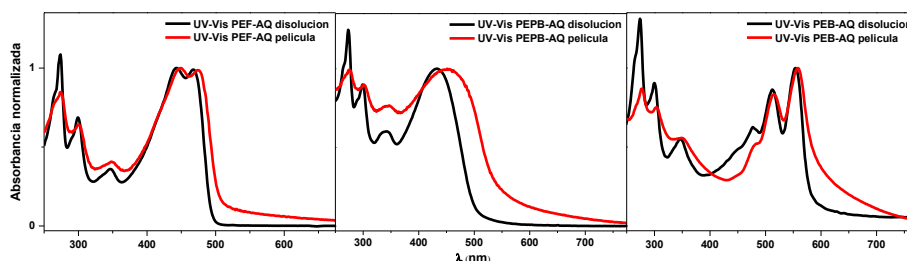


Figura 25. Espectro UV-vis en disolución en diclorometano y en película fina de los copolímeros funcionalizados con antraquinona.

I.3.1.2.2 Promoción de la transformación orden-desorden en los copolímeros basados en fenileno PEB y PEB-AQ por tratamiento con ultrasonidos, cambios de temperatura y efecto de los disolventes.

Los estímulos externos, tales como la temperatura, los ultrasonidos o la elección del disolvente, pueden producir interesantes efectos sobre los espectros de absorción al producir modificaciones tanto en la agregación o apilamiento π , como en el empaquetamiento supramolecular. Debido a esto, y a partir de las conclusiones obtenidas de los espectros de absorción de los copolímeros basados en fenileno, a continuación se llevará a cabo un estudio de las propiedades sonocrómicas, termocrómicas y solvatocrómicas de **PEB** y **PEB-AQ**.

El tratamiento con ultrasonidos de **PEB** en disolución da como resultado un desplazamiento hacia el rojo de la absorción, junto con la aparición de nuevas sub-bandas de naturaleza vibrónica similares a las de **PEB-AQ** (Figura 26b). Estos cambios espectrales también son fácilmente seguidos a simple vista, ya que se produce un cambio del color de amarillo a naranja al aplicar los ultrasonidos. Esto sugiere que la energía proporcionada por la excitación ultrasónica acelera el acoplamiento cofacial entre los esqueletos conjugados y, como en el caso de **PEB-AQ**, este acoplamiento intermolecular rigidiza los núcleos, lo que da como resultado una estructura π apilada de las cadenas poliméricas que favorece la aparición de una estructura vibrónica dentro de la banda de absorción electrónica π - π^* . Esto está en concordancia con lo expuesto en recientes

trabajos que han demostrado que la irradiación ultrasónica favorece la formación de ensamblajes ordenados en materiales poliméricos conjugados.^{65,270}

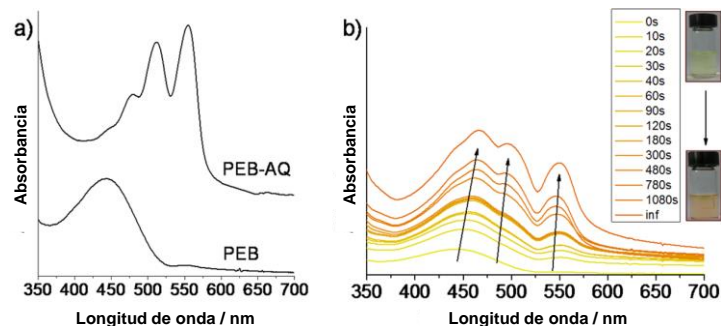


Figura 26. (a) Espectros de absorción de **PEB** y **PEB-AQ** en *N,N*-dimetilformamida. (b) Evolución de los espectros de absorción de **PEB** como una función del tiempo tras el tratamiento con ultrasonidos.

En consonancia con los resultados anteriores, **PEB** y **PEB-AQ** también exhiben un interesante comportamiento termocrómico en disolución (Figura 27 y 29), un fenómeno manifestado por muchos polímeros π conjugados que está también íntimamente relacionado con el fenómeno de agregación (apilamiento π).²⁷¹⁻²⁷³

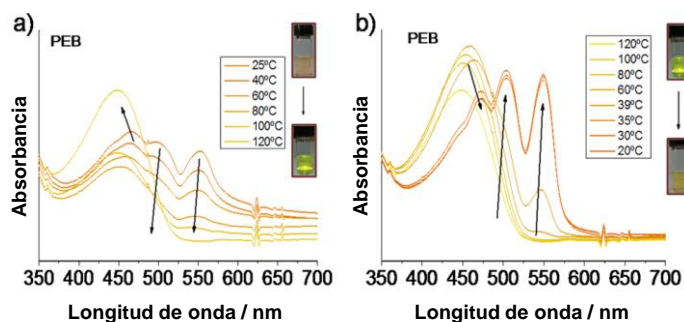


Figura 27. Dependencia de la temperatura de los espectros de absorción de **PEB** en *N,N*-dimetilformamida por calentamiento (a) y enfriamiento (b).

El grado de agregación de **PEB** también fue analizado en un medio orgánico mucho menos polar, como diclorometano, el cual es un buen disolvente orgánico para estos copolímeros que favorece una muestra molecularmente disuelta, impidiendo así la agregación (Figura 28).

²⁷⁰ K. Zhao, L. Xue, J. Liu, X. Gao, S. Wu, Y. Han, Y. Geng. *Langmuir*, **2009**, 26, 471-477.

²⁷¹ J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet. *Macromolecules*, **2000**, 33, 7038-7043.

²⁷² F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1491-1546.

²⁷³ C. Roux, M. Leclerc. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 620-624.

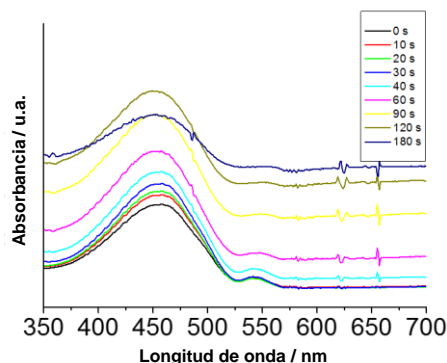


Figura 28. Espectros de absorción de **PEB** en diclorometano en función del tiempo de excitación ultrasónica.

En diclorometano, se observa que la amplia banda de absorción más fuerte que caracteriza las disoluciones amarillas de **PEB** permanece inalterada con el tiempo tras el tratamiento ultrasónico, al contrario que en *N,N*-dimetilformamida, donde la agregación producida por la ultrasonificación da lugar a una banda vibrónicamente estructurada (Figura 28).

Como en el caso de **PEB**, la disolución agregada de **PEB-AQ** también muestra un ciclo de color térmicamente reversible (Figura 29).

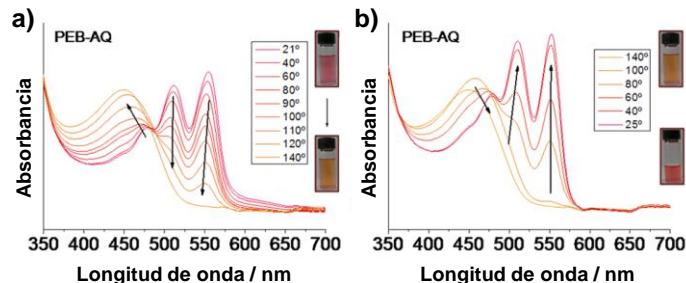


Figura 29. Dependencia de la temperatura de los espectros de absorción de **PEB-AQ** en *N,N*-dimetilformamida por calentamiento (a) y enfriamiento (b).

Al calentar la disolución ultrasonificada, la estructura vibrónica de la banda de absorción desaparece progresivamente, produciéndose un desplazamiento hipsocrómico gradual de la misma (Figura 29a). A continuación, la disolución fue enfriada a temperatura ambiente, recuperando la banda vibrónicamente estructurado (Figura 29b). Una vez más, todo el proceso puede ser fácilmente seguido de forma visual, ya que debido al calentamiento el color de la disolución cambia de rosa intenso a naranja, mientras que el enfriamiento hace que la muestra recupere su color rosa original.

I.3.1.3 Caracterización electroquímica.

El comportamiento electroquímico de los copolímeros **PEX** y **PEX-AQ** fue investigado mediante voltametría cíclica (CV). Los datos obtenidos fueron referenciados al sistema ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) y se resumen en la siguiente tabla.

Compuesto	$E_{\text{ox},0}$ (V)	$E_{\text{red},0}$ (V)	E_g (eV)
PEF	+0.41	-	-
PEB	+0.39	-	-
PEPB	+0.66	-	-
PEF-AQ	+0.39	-1.45	1.84
PEB-AQ	+0.26	-1.40	1.66
PEPB-AQ	+0.69	-1.43	2.12
173	-	-1.49	-

Tabla 4. Potenciales electroquímicos (V) frente a Fc/Fc^+ de los compuestos indicados en diclorometano/TBAPF₆ (0.1 M) a una velocidad de barrido de 100 mV/s utilizando Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. **173** corresponde a la unidad de antraquinona disustituida mostrada en el Esquema 43.

Los copolímeros **PEX** muestran una onda de oxidación cuasi reversible de un electrón entre +0.39 y +0.69 V asociada con la oxidación de la unidad **EDOT**, la cual está de alguna manera, ligeramente acoplada con las unidades conjugadas vecinales de fenileno y fluoreno (**PEB** = +0.39 V y **PEF** = +0.41 V), a causa de sus similares naturalezas aromáticas. En el caso de **PEPB**, la oxidación esta desplazada a un valor más anódico de +0.66 V debido al efecto electroaceptor del puente de acetileno sobre el grupo **EDOT**.

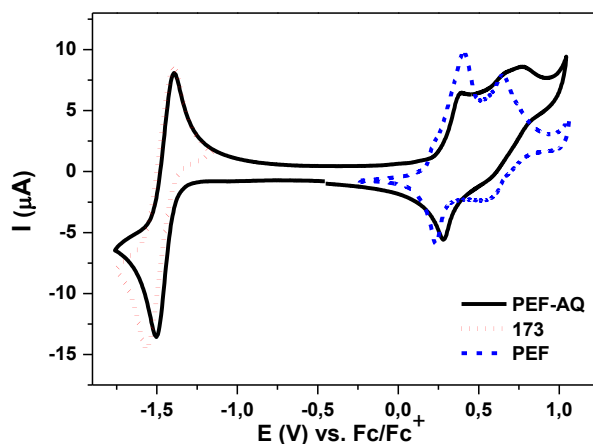


Figura 30. Voltamogramas cíclicos de **PEF-AQ** (línea negra continua) y sus referencias, **PEF** (línea azul discontinua) y la unidad de antraquinona aislada **173** (línea roja punteada), registrados en diclorometano a 25 °C. Velocidad de Barrido: 100 mV/s.

Tras la inserción de los grupos laterales de antraquinona (**AQ**), los copolímeros **PEX-AQ** exhiben un comportamiento ambipolar. Como se ilustra en la Figura 30 para el copolímero **PEF-AQ** en disolución a temperatura ambiente, se observa una onda de reducción reversible de un electrón correspondiente a la unidad de antraquinona, desplazada 0.04 V a potenciales menos negativos respecto a su referencia, el compuesto **173** (2,6-bis-oligoetilenglicol-9,10-antraquinona), en el cual la onda catódica aparece a -1.49 V, destacando el hecho de que la unidad de **AQ** actúa independientemente del copolímero en disolución. Este hecho también se pone de manifiesto con la poca variación encontrada entre el potencial de oxidación de **PEF-AQ** y su referencia **PEF**, al pasar de +0.39 a +0.41 V.

Un comportamiento similar ha sido encontrado también para **PEPB-AQ**, que exhibe potenciales de oxidación y reducción casi idénticos a los de **PEPB** y **173**, respectivamente (Tabla 4). Sin embargo, el copolímero **PEB-AQ** se desvía de nuevo de esta tendencia, y sus potenciales redox están más fuertemente afectados respecto a los de **PEB** y **173** (Tabla 4 y Figura 31). Esto sugiere la existencia de interacciones intermoleculares en el estado fundamental entre **PEB** y la unidad de antraquinona (**AQ**) en el medio electroquímico utilizado.

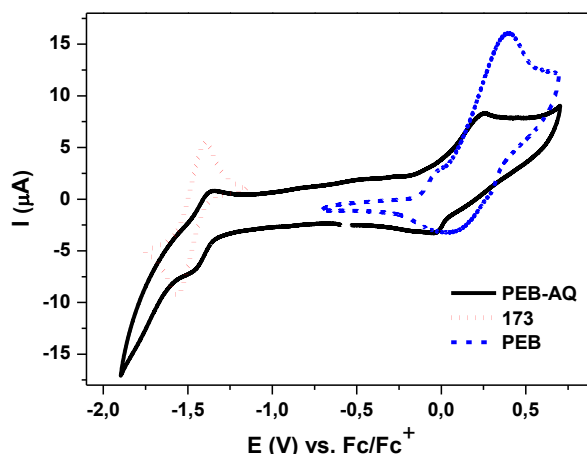


Figura 31. Voltamogramas cíclicos de **PEB-AQ** (línea negra continua) y sus referencias, **PEB** (línea azul discontinua) y la unidad de antraquinona aislada **173** (línea roja punteada), registrados en diclorometano a 25 °C. Velocidad de Barrido: 100 mV/s.

Estos resultados están en concordancia con lo observado en los estudios de los espectros de absorción UV-Vis de los copolímeros funcionalizados.

I.3.1.4 Cálculos teóricos mediante DFT.

Se optimizó la geometría molecular, la estructura electrónica de los orbitales frontera, la estructura de bandas electrónicas y la densidad de estados de todos los copolímeros bajo estudio mediante cálculos DFT, usando el funcional híbrido B3LYP con las bases 6-21G** o 6-31G**.

I.3.1.4.1 Estudio de las propiedades termocrómicas de PEB y PEB-AQ mediante cálculos DFT.

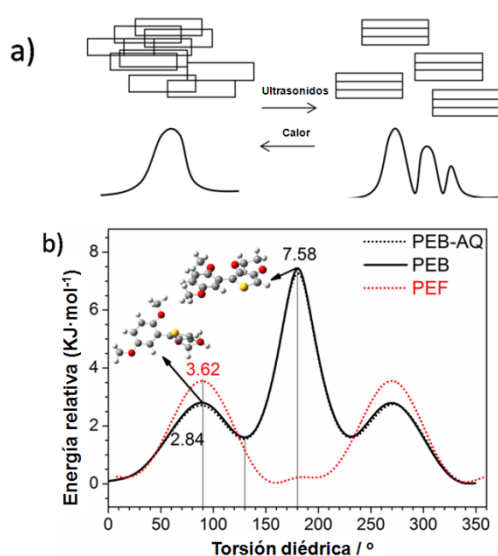


Figura 32. a) Representación esquemática de la transición reversible entre cadenas poliméricas desordenadas y ordenadas sometidas a ultrasonificación y a cambios de temperatura. b) Barreras rotacionales DFT para **PEB**, **PEF** y **PEB-AQ** en función del ángulo diedro entre los anillos de **EDOT** y la unidad de fenileno (También se muestran las estructuras de los conformeros menos accesibles).

La Figura 32a muestra un esquema donde se propone la existencia de una transformación orden-desorden (es decir, apilado-no apilado) para explicar el comportamiento termocrómico mostrado por **PEB** y **PEB-AQ**. A partir de los resultados obtenidos anteriormente, se propone una interacción cofacial entre el esqueleto del copolímero y la unidad de antraquinona, o entre dos cadenas de copolímero, como la fuente de los cambios espectrales, sin embargo, estos pueden ser inducidos solamente debido a la flexibilidad del esqueleto del copolímero, el cual se vuelve más rígido con la interacción. En consecuencia, ha sido examinado el perfil de energía rotacional DFT del monómero de **PEB** en función del ángulo diedro existente entre los anillos de las unidades de **EDOT** y fenileno (Figura 32b). Se observa que las barreras de energía para la rotación completa de los copolímeros basados en fluoreno **PEF**, son significativamente

menores que para los copolímeros **PEB** y **PEB-AQ**, y por tanto, estos últimos pueden ser vistos como mucho más rígidos. Esto podría sugerir que el copolímero **PEF** necesita fuerzas intermoleculares más fuertes para conseguir una mayor rigidez de la estructura electrónica π , mientras que los derivados basados en fenileno podrían conseguir estructuras más rígidas con menores estímulos.

Esto revela que en todos los copolímeros estudiados podríamos tener los mismos acoplamientos intermoleculares copolímero/antraquinona, pero sólo en la pareja **PEB/PEB-AQ** su intrínseca menor flexibilidad y la interacción intermolecular dador-aceptor con la antraquinona actúan juntas con suficiente efectividad para promover los cambios espectrales observados.

En contraposición, la rigidez intrínseca del copolímero **PEB** podría deberse simplemente a un mejor empaquetamiento estérico, ausente en los otros copolímeros. En línea con el efecto intermolecular y la formación más eficaz de formas tipo "sandwich" en el copolímero **PEB-AQ**, al comparar los análisis termogravimétricos (TGA) de **PEB** y **PEB-AQ** en aire (Figura 20), se observó una temperatura de descomposición mucho más alta para el segundo.

A su vez, gracias a la presencia de las bandas de absorción del copolímero molecularmente disuelto y de la forma agregada tipo "sandwich" en equilibrio, es posible obtener la constante de equilibrio a una temperatura dada. A partir de la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura y utilizando una representación gráfica de la ecuación de van't Hoff, fue posible calcular las entalpías estándar (ΔH°) para el proceso de apilamiento. Los valores de entalpía para **PEB** y **PEB-AQ** se encuentran entre 5 y 10 kcal/mol, los cuales son del mismo orden de magnitud que las barreras de energía de la Figura 32b. Dada la similitud entre los valores de la energía de la interacción π - π y del efecto conformacional, es razonable asumir que ambos efectos juntos podrían suponer un aumento significativo de la rigidez del núcleo conjugado, tal y como se deduce de los espectros de absorción vibrónicamente resueltos.

El sutil equilibrio entre el efecto conformacional y las fuerzas de apilado puede justificar la existencia de estructuras tipo esferulita observadas en las imágenes de AFM de las película de **PEB-AQ**, tal y como se discutirá más adelante.

I.3.1.4.2 Estructura electrónica mediante cálculos DFT: Orbitales Frontera.

Las Figuras 33 y 34 representan las energías electrónicas y topologías del orbital del cristal de más alta energía ocupado (HOCO) y del orbital del cristal de más baja energía desocupado (LUCO), de los copolímeros dador-aceptor **PEX-AQ** y de sus correspondientes copolímeros de referencia **PEX**, obtenidas a partir de cálculos DFT usando condiciones de contorno periódicas (PBC).

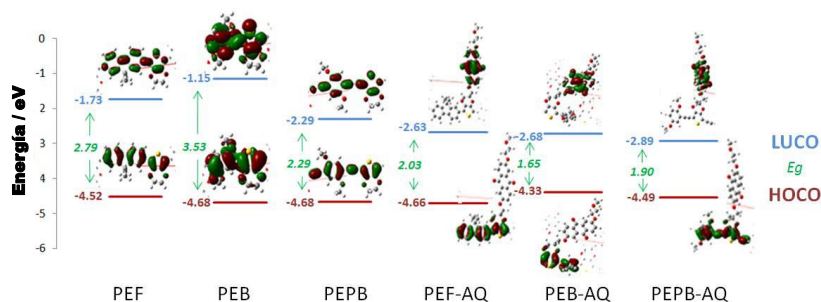


Figura 33. Topología y energías electrónicas (en eV) de los orbitales HOCO y LUCO de los copolímeros **PEX** y **PEX-AQ**, calculadas usando condiciones de contorno periódicas PBC, el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G**. Los valores de los gaps de banda teóricos (en eV) se dan en color verde.

En los copolímeros de referencia **PEX**, tanto los orbitales HOCO como LUCO son de carácter π y están deslocalizados sobre todo el esqueleto π -conjugado, es decir, en ambos comonómeros, **EDOT** y **X** (**X** = fenileno, fluoreno, o alquinilfenileno). Como era de esperar, los mayores cambios se encuentran para los valores de energía del LUCO en comparación con los valores del HOCO. Dado que los niveles de energía de los orbitales π son función de los comonómeros combinados en cada copolímero, a igualdad en el comonómero **EDOT** en todos ellos, el valor del LUCO más alto aparece para el copolímero con un menor número de electrones π en el otro comonómero, es decir, **PEB** (en general, el número de electrones por comonómero: alquinil-fenileno > fluoreno > fenileno). Dado el mayor carácter aromático y localizado del orbital HOCO, sus valores se mantienen más o menos constantes dentro de la serie, gracias al papel predominante jugado por la unidad de **EDOT**.

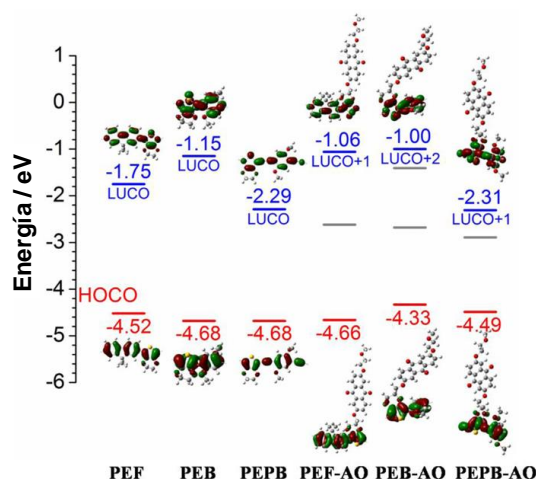


Figura 34. Topología y energías electrónicas (en eV) de los orbitales HOCO y LUCO de los copolímeros **PEX**, calculadas usando condiciones de contorno periódicas PBC, el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G**. La topología y las energías electrónicas (en eV) de los orbitales HOCO, LUCO + 1 y LUCO + 2 de los copolímeros **PEX-AQ** fueron calculadas utilizando PBC/B3LYP/6-31G**.

En los copolímeros dador-aceptor **PEX-AQ**, el orbital HOCO está deslocalizado sobre todo el esqueleto π conjugado, al igual que para los copolímeros de referencia **PEX**, sin embargo, el orbital LUCO está totalmente localizado sobre la unidad fuertemente aceptora de electrones de antraquinona **AQ** (Figura 33). Por tanto, en comparación con los copolímeros **PEX**, la energía de los niveles HOCO también se mantiene relativamente fija (sólo desestabilizada ligeramente aproximadamente unos 0.15 eV), mientras que ahora los niveles LUCO están fuertemente estabilizados (0.90 eV para **PEF-AQ**, 1.53 eV para **PEB-AQ** y 0.60 eV para **PEPB-AQ**). Desafortunadamente para la carga y la movilidad del excitón, el nivel LUCO de los copolímeros **PEX-AQ** está desacoplado del esqueleto π conjugado principal.

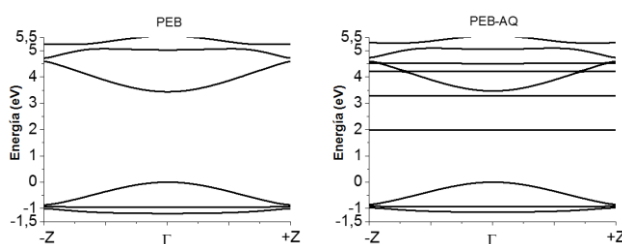


Figura 35. Estructuras de bandas electrónicas DFT de una cadena aislada de **PEB** (izquierda) y **PEB-AQ** (derecha). El cero de energía está encima de la banda de valencia. $\Gamma = (000)$ y $Z = (001) = \pi / a$, indican el centro y el borde de la primera zona de Brillouin (1D) a lo largo del "eje a", respectivamente. La estructura de bandas electrónicas y la densidad de estados fueron calculadas empleando el funcional híbrido B3LYP con las base 6-21G**.

Los cálculos de la estructura de bandas electrónicas encajan muy bien con los cálculos PBC. A modo de ejemplo, en la Figura 35 se muestra la estructura de bandas electrónicas de los copolímeros **PEB** y **PEB-AQ**.

Copolímero	Anchura banda valencia (eV)	Anchura banda conducción (eV)
PEF	0.91	1.06
PEB	0.86	1.15
PEPB	1.00	1.23
PEB-AQ	0.86	$\ll 0.01$

Tabla 5. Anchura de las bandas de valencia y de conducción calculada para los copolímeros **PEX** y **PEB-AQ**.

Dentro de la serie **PEX** la forma de la banda de conducción y de valencia es muy similar, con un ensanchamiento significativo (~ 1 eV) en ambas bandas a lo largo del eje molecular del polímero (eje "a") (Tabla 5). En la serie **PEX-AQ**, la inserción del fragmento antraquinona **AQ** da como resultado una banda de conducción plana (la dispersión o ensanchamiento es prácticamente cero; Tabla 5), estando mucho más estabilizada energéticamente en comparación con las de los copolímeros de referencia

PEX (Figura 35). Esto está de acuerdo con las topologías orbitales presentadas en las Figuras 33 y 34, y podrían originar un mayor número de procesos de atrapamiento de carga y excitones.

Las energías y topologías de los orbitales moleculares frontera calculadas mediante DFT están en concordancia con los datos electroquímicos, mostrando potenciales de oxidación muy similares para los copolímeros **PEX** y **PEX-AQ**, así como un valor de potencial de reducción de los polímeros **PEX-AQ** casi idéntico al encontrado para el derivado de antraquinona **173**. La única excepción en esta tendencia se encuentra para el copolímero **PEB-AQ** que presenta potenciales de oxidación y reducción moderadamente desplazados con respecto a sus referencias (Tabla 4). Esto puede atribuirse a las interacciones intermoleculares entre los fragmentos **PEB** y antraquinona **AQ**, las cuales no han sido tenidas en cuenta al realizar los cálculos DFT que fueron llevados a cabo para cadenas aisladas.

I.3.1.5 Análisis de la morfología de las películas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

La morfología superficial de las películas finas de **PEPB-AQ**, **PEF-AQ** y **PEB-AQ** preparadas mediante "*dip-coating*" sobre superficies de Si/SiO₂ sumergidas en disoluciones de los polímeros en diclorometano, fue analizada utilizando microscopía de fuerzas atómicas (AFM) en modo dinámico ("*tapping*") (Figura 36).

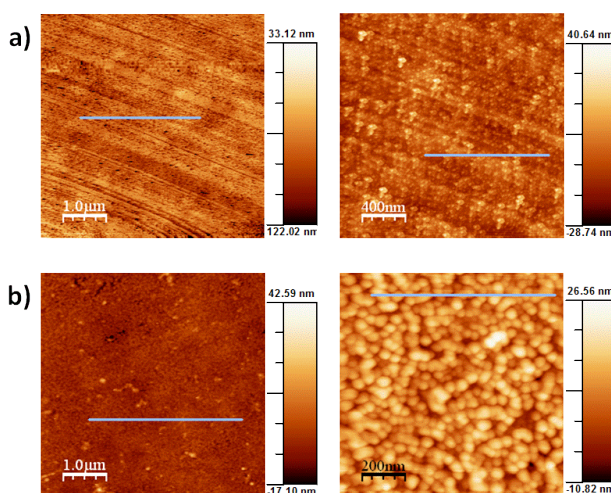


Figura 36. Imágenes de AFM y perfil de alturas de las películas de **PEF-AQ** (a) y **PEB-AQ** (b) obtenidas mediante "*dip-coating*" sobre superficies de Si/SiO₂ sumergidas en disoluciones de los polímeros en diclorometano (0.0125 y 0.025 mg/mL, respectivamente) durante 5 minutos (velocidad salida de la disolución 400 y 100 μm/s, respectivamente). a) (Izquierda) Imagen de 5 μm × 5 μm; (derecha) Imagen de 5 μm × 2 μm. b) (Izquierda) Imagen de 5 μm × 5 μm; (derecha) Imagen de 1 μm × 1 μm.

Las películas de **PEPB-AQ** no presentan estructuras definidas mientras que las películas de **PEF-AQ** muestran un tipo de estructura en forma de láminas, con una altura persistente de 2.8 ± 0.2 nm y una cobertura de la superficie por encima del 98 % (Figura 36a).

La morfología más interesante fue observada para las películas de **PEB-AQ**, con coberturas superiores al 98 %. Se puede observar la formación de nanoesferas con un tamaño comprendido entre 2 y 4.5 nm, y un diámetro medio de 3 nm (Figura 36b). Después del proceso de templado ("annealing") de la muestra a 70 °C durante 10 minutos se observó un aumento en el tamaño de las esferas, alcanzando un diámetro medio de aproximadamente 5 nm. La gran tendencia a la agregación observada para el copolímero **PEB-AQ** en disoluciones diluidas (soluciones de diclorometano), debido al sutil equilibrio entre el efecto conformacional y las fuerzas de apilado, junto con su carácter anfifílico y un esqueleto más flexible, pueden ser responsables de la formación de microfases más esféricas, tales como estas estructuras tipo esferulita que amplían su tamaño después del calentamiento.

I.3.1.6 Espectroscopia de fluorescencia.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los copolímeros **PEX** y **PEX-AQ** en disolución en *N,N*-dimetilformamida se muestran en la Figura 37. La señal fotoluminiscencia de los copolímeros **PEX-AQ** en disolución está fuertemente desactivada en comparación con la de los copolímeros **PEX**. La misma observación ya ha sido descrita en la literatura para otros polímeros de doble cable similares.^{94,97}

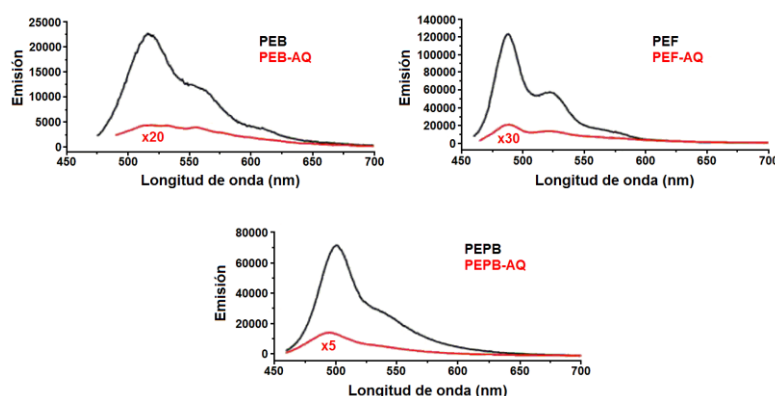


Figura 37. Espectros de fotoluminiscencia de los copolímeros **PEX** (negro) y **PEX-AQ** (rojo) en disolución en *N,N*-dimetilformamida.

Teniendo en cuenta que las excitaciones ópticas relevantes en los copolímeros **PEX-AQ** siempre afectan a la estructura π - π del esqueleto, la desactivación de la

fluorescencia puede ser atribuida a una relajación desde el estado excitado del sistema π conjugado del esqueleto polimérico a un estado excitado de la **AQ**, el cual se desactiva de forma no radiativa. No es posible argumentar una transferencia electrónica fotoinducida ya que las excitaciones ópticas relevantes no implican ningún estado de transferencia de carga.

I.3.1.7 Espectros de absorción transitoria triplete-triplete.

La espectroscopia resuelta en el tiempo estudia los procesos dinámicos que transcurren en tiempos generalmente muy pequeños, en materiales o compuestos químicos, por medio de técnicas espectroscópicas. En la Espectroscopia de Absorción Transitoria se mide la absorbancia de una muestra, para una longitud de onda particular o para un rango de longitudes de onda, en función del tiempo después de la excitación con un pulso láser.

Los espectros de absorción transitoria triplete-triplete del copolímero **PEB** fueron obtenidos en dos disolventes distintos, 2-metiltetrahydrofurano (Figura 38) y *N,N*-dimetilformamida (Figura 39). En este último disolvente las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y a alta temperatura (340 K).

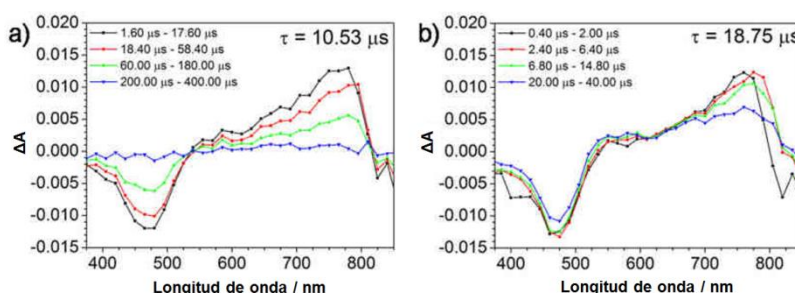


Figura 38. Espectros de absorción transitoria triplete-triplete del copolímero **PEB** antes (a) y después (b) de la excitación ultrasónica en 2-metiltetrahydrofurano a diferentes tiempos de retraso después del pulso del laser. Tiempos de vida (τ) medidos para el compuesto.

En la Figura 38a, para el experimento en 2-metiltetrahydrofurano, se observa el mismo patrón espectral, consistente en la disminución o "*photobleaching*" de la absorción del estado fundamental en torno a 460 nm y la aparición de una absorción triplete-triplete a 780 nm, independientemente de las condiciones. Esta banda se asocia con la formación de especies triplete transitorias con tiempos de vida largos de microsegundos. Sin embargo, la vida útil de estas especies triplete disminuye con el aumento de la temperatura (Figura 39b) y también al cambiar el disolvente de *N,N*-dimetilformamida a 2-metiltetrahydrofurano (Figura 38 y 39).

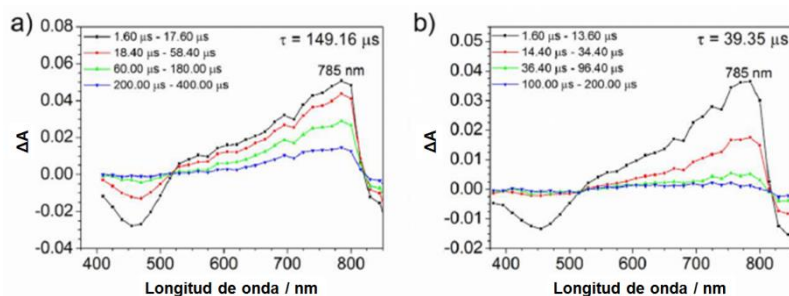


Figura 39. Espectros de absorción transitoria triplete-triplete del copolímero **PEB** en DMF a: a) temperatura ambiente, b) 340K. Tiempos de vida (τ) medidos para el compuesto.

La existencia de un estado excitado triplete colector accesible está en consonancia con la flexibilidad molecular de la forma no agregada (Figura 38a y 39a), que promueve un cruce entre sistemas desde el estado excitado singlete π - π^* poco poblado al estado excitado triplete, cuya población proviene de dicho estado excitado singlete.

También fue medido el espectro de absorción transitoria de **PEB** en 2-metiltetrahidrofurano después del tratamiento con ultrasonidos, el cual induce la agregación (Figura 38b). Curiosamente se observa la aparición de la misma señal transitoria a 780 nm. Es bien sabido que el apilamiento π - π promueve estados intermoleculares de excitones deslocalizados desde los cuales los estados excitados triplete también pueden ser poblados. Dada la estructura tan rígida del agregado, el tiempo de vida de la desactivación es más largo que en el caso de la forma individual o no agregada (18.75 μ s frente a 10.53 μ s) (Figura 38a y b).

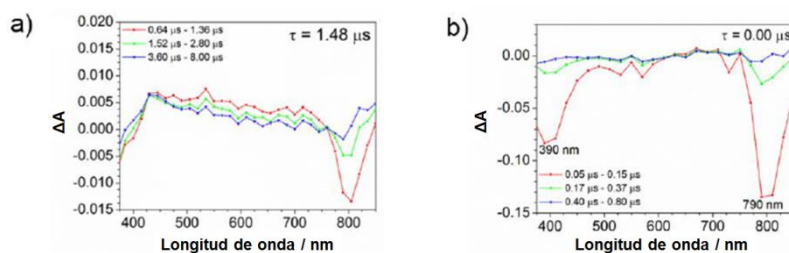


Figura 40. Espectros de absorción transitoria triplete-triplete del copolímero **PEB-AQ**: a) en 2-metiltetrahidrofurano a temperatura ambiente y b) en DMF a temperatura ambiente. Tiempos de vida (τ) medidos para el compuesto.

Por otro lado, la inserción de unidades de antraquinona en el copolímero **PEB-AQ** lleva a la desaparición del espectro de absorción transitoria (Figura 40). Esto podría estar probablemente relacionado con la generación de estados excitados de transferencia de carga asociados a procesos de relajación mucho más rápidos. Para detectar estas especies de transferencia de carga sería necesario utilizar herramientas espectroscópicas

transitorias ultrarrápidas, tales como la espectroscopia de absorción transitoria a tiempo resuelto en la escala del nanosegundo o femtosegundo.

I.3.2 Parte experimental

APÉNDICES

I.3.2.1 Apéndice A: Materiales e Instrumentación utilizada.

A.1 Caracterización.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron registrados en equipos Bruker AC-200, Avance 300, DPX 300, AMX 400 y AVIII 700 MHz a 25°C. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en partes por millón (ppm) y han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) en ^1H -RMN y a 77.16 ppm del CDCl_3 y 39.52 ppm del DMSO-d_6 en ^{13}C -RMN.²⁷⁴ Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), sa (singlete ancho), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación de los espectros de RMN se ha utilizado: *Ant* (antraquinona), *Th* (tiofeno), *Ph* (fenilo), *Pf* (fluoreno) y *Pte* (carbono de unión entre las distintas ramificaciones de la cadena alquílica). Los espectros de masas fueron registrados mediante técnicas GS-MS, IE, CI y MALDI-TOF en equipos Agilent 6890N Network GC System/Detector MS Agilent 5973 MSD, IE MAT95 XP Thermofisher, Espectrómetro de masas de Quadrupolo Engine y MALDI-TOF MS Bruker Reflex 2, respectivamente. Los espectros FTIR se registraron en pastilla de KBr o en disolución, en equipos Shimadzu FTIR 8300 y Bruker Alpha T. Los puntos de fusión se midieron en capilar con un aparato de fusión electrotérmica Gallenkamp y no fueron corregidos. Los análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400. Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (CPC) en un equipo Waters GPCV2000 (D04180221P), con 1,2,4-triclorobenceno (flujo de 1 mL/min) como eluyente a 145 °C, utilizando calibración frente a poliestireno como patrón. El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros se llevó a cabo en un equipo modelo TGA Q500 TA Instruments. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 35 hasta 700 °C bajo flujo de N_2 . Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un aparato TA Instruments Q100 bajo flujo de N_2 , escaneando desde 25 hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

A.2 Mediciones espectroscópicas.

Los espectros de absorción UV-vis fueron registrados en disoluciones en *N,N*-dimetilformamida, diclorometano y 2-metiltetrahidrofurano utilizando un equipo Agilent 8453 equipado con un sistema de detección de red de diodos y los espectros de UV-Vis en película en un espectrofotómetro Varian Cary 50. Los espectros de emisión fueron registrados en *N,N*-dimetilformamida y 2-metiltetrahidrofurano usando un

²⁷⁴ a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512-7515. b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg. *Organometallics*, **2010**, 29, 2176-2179.

espectrofluorímetro Edimburgo Analytical (FLS920P) equipado con una lámpara de xenón. No fueron detectados contaminantes fluorescentes durante la excitación en la región de longitudes de onda de interés experimental. Para las mediciones de los espectros de absorción transitoria a tiempo resulto en la escala del microsegundo (espectros de absorción triplete-triplete) en la región visible, fue usado un sistema láser de fotólisis flash Luzchem LFP-111, con lámparas cerámicas de Xe para UV-vis de 300W, un monocromador de 125 mm, un osciloscopio Tektronix TDS 2001C con un ancho de banda de 50 MHz, y un fotomultiplicador compacto. Las muestras fueron excitadas con la frecuencia del tercer armónico (355 nm) de un laser de Nd:YAG (UTF Lotis TII LS-2132) controlado por un generador de impulsos Quantum Compositores 9520 con frecuencias sintonizables.

A.3 Electroquímica.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 y una celda de medida de un solo compartimiento (5 mL) con tres electrodos. El electrodo de trabajo consistía en un alambre de platino con una superficie de $A = 0.785 \text{ mm}^2$, que fue pulida hasta $0.5 \mu\text{m}$ con pasta de pulir Buehler antes de su uso, con el fin de obtener superficies reproducibles. El contraelectrodo consistía en un alambre de platino y el electrodo de referencia era un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico. Las medidas se llevaron a cabo en diclorometano recién desoxigenado (HPLC, Aldrich) y 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP, Fluka) como electrolito soporte, que fue recristalizado dos veces en etanol y secado a vacío antes de su uso.

A.4 Métodos computacionales.

Los resultados teóricos fueron calculados al nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando el funcional de intercambio híbrido B3LYP.^{275,276} Todo los cálculos de los polímeros (mediante condiciones de contorno periódicas, PBC) y oligómeros se realizaron con el paquete Gaussian 09,²⁷⁷ y fue elegida la base 6-31G**.²⁷⁸⁻²⁸⁰ Los gaps de banda predichos para los polímeros conductores usando el funcional híbrido B3LYP junto con PBC, presentan una excelente concordancia con los valores

²⁷⁵ A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.

²⁷⁶ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.

²⁷⁷ M. J. Frisch et al., *Gaussian 09*, revisión C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2009**.

²⁷⁸ M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654-3665.

²⁷⁹ P. C. Hariharan, J. A. Pople. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213-222.

²⁸⁰ W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257-2261.

experimentales.²⁸¹⁻²⁸³ En todos los casos, las largas cadenas alquílicas y alquiloxy fueron sustituidas por grupos metilo o metoxi con el fin de minimizar el coste computacional. Los cálculos de las estructuras de bandas electrónicas y de densidad de estados se llevaron a cabo utilizando el paquete CRYSTAL09.²⁸⁴ En este caso, los cálculos se realizaron a nivel DFT // B3LYP / 6-21G**, utilizando criterios de convergencia estándar para los gradientes máximo y rms, y los desplazamientos máximo y rms (4.5×10^{-4} hartree / bohr, 3×10^{-4} hartree / bohr, 1.8×10^{-3} a.u. y 1.2×10^{-3} a.u., respectivamente). Los parámetros que controlan la precisión numérica se fijaron, en general, de la siguiente manera: (i) los umbrales para la evaluación integral en 6, 6, 6, 6, 12, (ii) factor de reducción de espacio k con un valor de 6, de acuerdo con el método Pack-Monkhorst, y 12 para "Cilat net", (iii) mezcla Fock / KS de 0.3 y (iv) un desplazador de nivel de 0.5 hartrees. La rejilla DFT fue expandida mediante la opción XLGRID y las optimizaciones de geometría se realizaron sin ningún tipo de limitación en la relajación de la red o en el volumen. Cuando la convergencia en el procedimiento SCF fue problemática, se utilizó el esquema modificado de Broyden,²⁸⁵ con un parámetro W0 de 0.0001, una mezcla Fock / KS de 0.5, comenzando después de la segunda iteración, y los parámetros de reducción se elevaron a 12 y 24 (espacio k y "Cilat net", respectivamente). Para el estudio de las estructuras de bandas, se calcularon 20 bandas alrededor de las bandas HOCO-LUCO con 80 puntos k a lo largo de la ruta (celda).

A.5 AFM.

Las medidas fueron realizadas en un microscopio de AFM Nanotec en modo "tapping" (T ~ 24 °C), con puntas comerciales de nitruro de silicio (Olympus OMCL-RC800PSA, suministradas en una oblea) con las siguientes características:

Cantilever	Espesor Cantilever (nm)	Longitud Cantilever (μm)	Ancho Cantilever (μm)	Frecuencia resonancia (KHz)	Constante fuerza (N/m)
Si ₃ N ₄	800	100	20-40	68-71	0.38-0.73

Las películas fueron preparadas en un aparato Dip-Coater NanoInnova Technologies mediante el recubrimiento por inmersión ("dip coating") de superficies de Si/SiO₂ comercial (suministrado en obleas) en disoluciones de los copolímeros en diclorometano, de concentraciones 0.025 mg/mL para **PEPB-AQ** y **PEB-AQ**, y de 0.0125 mg/mL para **PEF-AQ**. La velocidad de inmersión fue de 800 m/s y la de salida de

²⁸¹ H. Cao, J. Ma, G. Zhang, Y. Jiang. *Macromolecules*, **2005**, 38, 1123-1130.

²⁸² M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3448-3481.

²⁸³ R. Pino, G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 8113-8119.

²⁸⁴ R. Dovesi, V. R. S. C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, "CRYSTAL09 User's Manual". Università di Torino. Torino, Italy, **2003**.

²⁸⁵ D. D. Johnson. *Phys. Rev B*, **1988**, 38, 12807-12813.

la disolución de 400 m/s para **PEF-AQ** y de 100 m/s para **PEPB-AQ** y **PEB-AQ**. La superficie se mantuvo sumergida en la disolución durante 5 minutos. Las imágenes obtenidas fueron tratadas con el software **WSxM v3.1** de Nanotec.²⁸⁶

A.6 Materiales.

Todos los reactivos fueron adquiridos de las casas comerciales Aldrich, Alfa Aesar o Acros, y se utilizaron como se recibieron. Los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar.

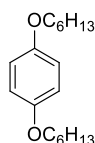
²⁸⁶ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, 78, 013705.

I.3.2.2 Apéndice B: Parte experimental.

I.3.2.2.1 Síntesis de copolímeros PEX y PEX-AQ.

I.3.2.2.1.1 Síntesis de comonómeros basados en fenileno, fluoreno y dietinil-1,4-fenileno.

1,4-dihexiloxibenceno (**156**).^{244a}



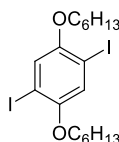
Una suspensión de KOH en polvo (6.55 g, 116.8 mmol) en 52 mL de etanol absoluto, se desgasificó con argón a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de hidroquinona (**155**) (5.0 g, 45.4 mmol) en 20 mL de etanol absoluto previamente desgasificado. Seguidamente, fue añadida otra disolución de bromohexano (16.4 mL, 116.8 mmol) en 6.5 mL de etanol absoluto previamente desgasificado. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se adicionó agua sobre el residuo y se extrajo con acetato de etilo (2 x 100 mL). La fase orgánica se lavó con agua, brine y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se purificó mediante recristalización en etanol para dar 8.33 g (66 %) de 1,4-dihexiloxibenceno (**156**) como un sólido blanco en escamas.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.82 (s, 4H, Ph), 3.90 (t, 4H, -OCH₂-), 1.75 (q, 4H, -OCH₂-CH₂-), 1.51-1.28 (m, 12H, -CH₂-), 0.90 (t, 6H, -OCH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ = 153.3 (C_{Ph}-O), 115.5 (C_{Ph}), 68.8, 31.6, 29.4, 25.7, 22.8, 14.1 (-CH₃).

P.f. (etanol) = 43.9 - 45.3 °C. (Literatura: 45 °C).^{244b}

1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**).²⁴⁵



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxibenceno **156** (4.46 g, 16.0 mmol) en 36 mL de ácido acético, 2.8 mL de agua y 1.2 mL de ácido sulfúrico concentrado, se añadió

yodato potásico (4.11 g, 19.2 mmol) y yodo (4.88 g, 19.2 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó la mayor parte del ácido acético a presión reducida. A continuación, se añadió una disolución acuosa de sulfito sódico al 20 % sobre el residuo hasta la neutralización del yodo en exceso. La mezcla se vertió sobre 210 mL de hielo con carbonato sódico (2.03 g, 19.2 mmol) y se extrajo con hexano (3 x 90 mL). La fase orgánica se lavó con agua, brine y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se purificó mediante recristalización en etanol para dar 4.35 g (51 %) de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) como un sólido cristalino blanco.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.18 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.80-1.77 (m, 4H, -CH₂-), 1.35-1.31 (m, 12H, -CH₂-), 0.92 (t, 6H, -CH₃).

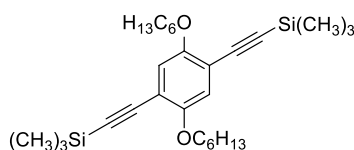
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ = 153.2 (C_{Ph}-O), 123.1 (C_{Ph}), 86.8 (C_{Ph}-I), 70.7 (-OCH₂-), 31.9, 30.2, 26.2, 23.1, 14.6 (-CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2918, 2856, 1485, 1213, 847.

EM (IE): (*m/z*, %I) = 530 (M⁺, 33), 446 (14), 362 (100).

P.f. (etanol) = 59.7 - 61.0 °C. (Literatura: 59.9 - 60.7 °C).

1,4-Dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**158**).²⁴⁶



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) (0.5 g, 0.94 mmol) en 8 mL de tetrahidrofurano anhidro, se añadieron trimetilsililacetileno (0.8 mL, 5.65 mmol), diisopropilamina (0.8 mL, 5.65 mmol), tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (109 mg, 0.094 mmol) y yoduro de cobre (18 mg, 0.094 mmol) bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente, se adicionó diclorometano y se trató sucesivamente con una disolución acuosa de cloruro amónico saturada, agua y con una disolución acuosa de cloruro sódico saturada. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/acetato de etilo 99:1) para dar 440 mg (99 %) de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**158**) como un sólido marrón claro.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.89 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, -OCH₂), 1.80-1.75 (m, 4H, -CH₂-), 1.52-1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.35-1.30 (m, 8H, -CH₂-), 0.90 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, -CH₃), 0.26 (s, 18H, -Si-CH₃).

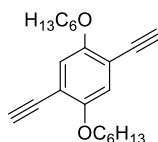
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 154.07 (C_{Ph}-O), 117.23 (C_{Ph}), 113.98, 101.13, 100.15, 69.49, 31.69, 29.37, 25.77, 22.72, 14.17, 0.03.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2960, 2939, 2158, 1498, 1224, 841.

EM (IE): (m/z , %I) = 470 (M⁺, 100).

P.f. (hexano/acetato de etilo) = 74 - 75 °C. (Literatura: 75 - 76 °C).

1,4-Dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (150).²⁴⁶



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetil)benzeno (**158**) (430 mg, 0.91 mmol) en 8 mL de metanol y 8 mL de tetrahidrofurano, se adicionó carbonato potásico (126 mg, 1.77 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y después de eliminar el disolvente a presión reducida, se adicionó diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/acetato de etilo 99:1) para dar 295 mg (99 %) de 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**150**) como un sólido marrón claro.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.95 (s, 2H, *Ph*), 3.96 (t, J = 6.7 Hz, 4H, -OCH₂), 3.33 (s, 2H, -CH), 1.83-1.75 (m, 4H, -CH₂-), 1.48-1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.35-1.30 (m, 8H, -CH₂-), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 6H, -CH₃).

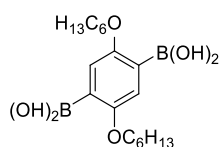
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 154.01 (C_{Ph}-O), 117.59 (C_{Ph}), 113.18, 82.41, 79.78, 69.71, 31.52, 29.11, 25.60, 22.58, 13.98.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2926, 2854, 2150, 1499, 1221, 862.

EM (IE): (m/z , %I) = 326 (M⁺, 100), 242 (16), 158 (100).

P.f. (hexano/acetato de etilo) = 72 - 73 °C. (Literatura: 70 - 71 °C).

Ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-bencenodiborónico (151).²⁴⁷



Bajo atmósfera de argón, se adicionó n-butillitio (2.5 M en hexano, 1.15 mL, 2.9 mmol) sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**157**) (610 mg, 1.15 mmol) en 12 mL de éter dietílico anhidro a -78 °C. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Posteriormente, se adicionó trimetilborato (0.38 mL, 3.45 mmol) sobre la disolución a -78 °C y se dejó agitando

durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionó una disolución acuosa de ácido clorhídrico 2N y se agitó la mezcla durante 1 hora. A continuación, se extrajo con éter dietílico y los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, eliminándose después la mitad del disolvente a presión reducida. Posteriormente, se adicionó acetato de etilo y el precipitado formado se filtró y se lavó abundantemente con acetato de etilo para dar 187 mg (45 %) de ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-bencenodiborónico (**151**) como un sólido blanco.

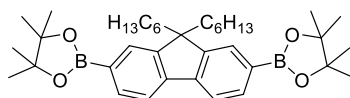
^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 7.83 (s, 2H, *Ph*), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂), 3.36 (s, 4H, -OH), 1.76-1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.49-1.33 (m, 12H, -CH₂-), 0.94 (t, 6H, -CH₃).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ = 157.3 (C_{Ph}-O-), 124.9 (C_{Ph}-B(OH)₂), 118.4 (C_{Ph}), 68.8 (-CH₂-O-), 31.3, 29.1, 25.5, 22.4, 14.2.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3454, 3357, 2952, 2937, 2872, 2856, 1495, 1467, 1418, 1388, 1299, 1270, 1200, 1136, 1126, 1084, 1047, 1021, 997, 902, 888, 821, 791, 725, 680, 652, 559.

P.f. (acetato de etilo) = 194 - 195 °C. (Literatura: 194 - 195 °C).

2,7-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dihexilfluoreno (**152**).²⁴⁸

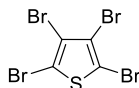


Bajo atmósfera de argón se añadieron gota a gota 2.7 mL de n-butillitio (4.3 mmol, 1.6 M en hexano) sobre una disolución de 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno (**159**) (1.0 g, 2.0 mmol) en 100 mL de tetrahidrofurano anhidro a -78 °C. A continuación, la disolución se agitó a esa temperatura durante 30 minutos y se añadió rápidamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (**160**) (893 mg, 4.8 mmol). La mezcla resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. Después se vertió sobre agua y se extrajo con éter dietílico. Los extractos orgánicos se lavaron con brine y se secaron sobre sulfato magnésico anhidro. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/acetato de etilo 95:5) para proporcionar 691 mg (58 %) de **152** como un sólido blanco.

^1H -RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.82 (d, J = 7.2 Hz, 2H, *Pf*), 7.75 (s, 2H, *Pf*), 7.72 (d, J = 7.2 Hz, 2H, *Pf*), 2.06-1.95 (m, 4H, C-CH₂-), 1.39 (s, 24H, O-C-CH₃), 1.10-0.96 (m, 12H, -CH₂-), 0.75 (t, J = 7.1 Hz, 6H, -CH₃), 0.61-0.52 (m, 4H, -CH₂-).

^{13}C -RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 150.4 (C_{Pf}-C_{Pte}), 143.8 (C_{Pf}-C_{Pf}), 133.6, 128.8, 119.3, 83.6 (C-O), 55.0 (C_{Pte}), 39.9, 31.3, 29.5, 24.8, 23.4, 22.5, 13.9 (-CH₃).

P.f. (hexano/acetato de etilo) = 190 - 191 °C. (Literatura: 190 - 192 °C).^{248b}

I.3.2.2.1.2 Síntesis de comonómeros basados en EDOT.**Tetrabromotiofeno (**162**).²⁴⁹**

Sobre una disolución de tiofeno (**161**) (14.3 g, 0.17 mol) en 20 mL de cloroformo y refrigerada mediante un baño de hielo, se añadieron 55 mL de bromo durante un periodo de 2 horas (los últimos 20 mL de bromo fueron añadidos sin refrigeración). A continuación, la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3.5 h, se añadieron 30 mL de disolución acuosa de NaOH 2N y se calentó a reflujo durante 30 minutos más. Se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y posteriormente, el sólido obtenido fue filtrado, lavado abundantemente con agua y secado a vacío. Se obtuvieron 77.5 g (95 %) de **162** como un sólido ligeramente amarillento que fue usado para la síntesis subsiguiente sin posterior purificación.

¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ = 116.9, 110.2.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1483, 1271, 1007, 856, 733.

EM (IE): (m/z , %I) = 400 (M⁺, 100).

P.f. (agua) = 115 °C (Literatura: 115.5 - 116 °C).

3,4-Dibromotiofeno (163**).²⁵⁰**

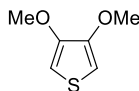
Una mezcla de tetrabromotiofeno (**162**) (50 g, 125 mmol) y 24.6 g de Zn en 200 mL de agua y 78 mL de ácido acético se calentó a reflujo durante 30 minutos una vez que se observó una reacción fuertemente exotérmica. El refrigerante de reflujo se reemplazó por un equipo de destilación y el crudo se destiló. Cada 50 mL de destilado, este se decantó, recogiendo la fase inferior y devolviendo la fase acuosa al matraz de reacción, hasta que solo destila agua. La última porción fue extraída con éter y los extractos orgánicos combinados fueron secados sobre sulfato sódico anhidro. La purificación final se llevó a cabo mediante destilación a vacío (92-93 °C/10 mmHg)²⁵¹ para dar lugar a 26.5 g (88 %) de **163** como un líquido incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.32 (s, 2H, *Th*).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 123.8, 114.0.

EM (IE): (m/z , %I) = 242 (M⁺, 100).

3,4-Dimetoxitiofeno (**164**).²⁴⁹



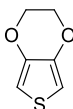
Bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de metóxido sódico en metanol mediante la adición de pequeñas porciones de sodio (4.8 g, 207 mmol) sobre 67 mL de metanol anhidro. A continuación, se adicionó 3,4-dibromotiofeno (**163**) (10.0 g, 41.4 mmol), CuO (3.31 g, 41.4 mmol) y KI (74 mg, 0.44 mmol) y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 días. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, se filtró, se diluyó con agua y se extrajo con éter dietílico. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/diclorometano 1:1) para dar 3.05 g (51 %) de 3,4-dimetoxitiofeno (**164**) como un líquido incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.21 (s, 2H, *Th*), 3.88 (s, 6H, -OCH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 147.8, 96.3, 57.5 (-OCH₃).

EM (IE): (*m/z*, %I) = 144 (M⁺, 100).

3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT) (**166**).⁸⁴

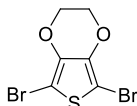


Una disolución de 3,4-dimetoxitiofeno (**164**) (1.0 g, 6.9 mmol), etilenglicol (**165**) (1.21 g, 19.5 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (0.151 g, 0.71 mmol) en 26 mL de tolueno anhidro, fue calentada a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera de argón. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el crudo se disolvió en diclorometano y se lavó con disolución acuosa saturada de NaHCO₃ y finalmente con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida. El crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/diclorometano 8:2) para dar 641 mg (65 %) de **166** como un líquido incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.32 (s, 4H, *Th*), 4.20 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 141.9 (C_{Th}-O), 99.7 (C_{Th}), 64.8 (-CH₂-).

FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 3111, 2982, 2924, 2873, 1484, 1446, 1420, 1364, 1271, 1247, 1183, 1135, 1100, 1053, 1019, 933, 889, 859, 832, 750, 675, 626.

2,5-Dibromo-3,4-etilendioxitiofeno (153).²⁵³

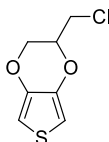
Sobre una disolución de **166** (0.5 g, 3.52 mmol) en 15 mL de una mezcla de tetrahidrofurano y ácido acético (1:1 v/v), se añadió *N*-bromosuccinimida (1.32 g, 7.4 mmol) en ausencia de luz. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se añadió agua destilada (35 mL) y el precipitado formado se filtró, se lavó con abundante agua destilada y se secó a vacío. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización en hexano para dar 738 mg (70 %) de 2,5-dibromo-3,4-etilendioxitiofeno (**153**) como un sólido blanco.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.27 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 139.8 (C_{Th}-O), 85.7 (C_{Th}-Br), 65.1 (-CH₂-).

FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 2953, 2923, 1597, 1512, 1454, 1415, 1362, 1164, 1082, 1039, 977, 931, 903, 749.

P.f. (hexano) = 95.1 - 97.0 °C. (Literatura: 96.7 °C).^{251b}

Clorometil-EDOT (168).⁸⁴

Una disolución de 3,4-dimetoxitiofeno (**164**) (3.05 g, 21.2 mmol), 3-cloro-1,2-propanodiol (**167**) (6.57 g, 59.5 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (0.413 g, 2.17 mmol) en 73 mL de tolueno anhidro, fue calentada a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera de argón. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el crudo se disolvió en diclorometano y se lavó con disolución acuosa saturada de NaHCO₃ y finalmente con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida. El crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/diclorometano 8:2) para dar 1.6 g (40 %) de **168** como un sólido blanco.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.37 (sistema AB, J_{AB} = 3.71 Hz, 2H, *Th*), 4.41-4.11 (m, 3H, -CH₂-OC_{Th}), 3.77-3.61 (m, 2H, -CH₂-Cl).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 141.16, 140.71, 100.12, 100.11, 72.84 (-CHOC_{Th}), 65.55 (-CH₂-OC_{Th}), 41.31 (-CH₂-Cl).

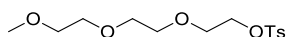
FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2929, 2856, 1489, 1436, 1405, 1252, 1013, 920, 767.

EM (IE): (m/z , %I) = 190 (M⁺, 100).

Anal. calcd. para C₇H₇ClO₂S: C, 44.10 %; H, 3.70 %; S, 16.82 %. Encontrado: C, 44.15 %; H, 3.79 %; S, 16.83 %.

P.f. (hexano/diclorometano) = 44.1 - 45.2 °C. (Literatura: 44 - 45 °C).

2-(2-(2-Metoxietoxi)etoxi)etil *p*-toluensulfonato (**170**).²⁵⁴



Sobre una solución a 0 °C de trietilenglicol monometil éter (**169**) (12.33 g, 0.075 mol) e hidróxido sódico (4.51 g, 0.113 mol) en tetrahidrofurano (90 mL) y agua (15 mL), se añadió gota a gota una disolución de cloruro de tosilo (15.75 g, 0.083 mol) en tetrahidrofurano (30 mL) manteniendo la temperatura por debajo de 5 °C. Después de la completa adición, la mezcla de reacción fue agitada a 0 °C durante 3 horas. Pasado este tiempo, se vertió la mezcla sobre agua fría (60 mL) y se extrajo varias veces con diclorometano. Los extractos orgánicos fueron primeramente lavados con disolución acuosa de HCl (pH~1), después con brine y secados sobre sulfato magnésico anhidro. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, hexano/acetato de etilo 7:3) para dar 20.96 g (88 %) de **170** como un aceite incoloro.

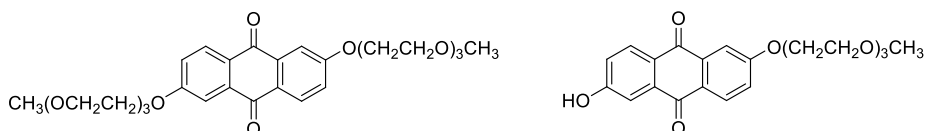
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.79 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *Ph*), 7.34 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *Ph*), 4.16 (t, 2H, J = 4.7 Hz, -CH₂-O), 3.68 (t, 2H, J = 4.9 Hz, -CH₂-O), 3.63-3.57 (m, 6H, -CH₂-O), 3.55-3.50 (m, 2H, -CH₂-O), 3.36 (s, 3H, -O-CH₃), 2.44 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 144.8 (C_{Ph}-S), 133.1 (C_{Ph}-CH₃), 129.8 (C_{Ph}), 128.0 (C_{Ph}), 76.83 (-CH₂-O-), 71.9 (-CH₂-O-), 70.8 (-CH₂-O-), 70.6 (-CH₂-O-), 69.2 (-CH₂-O-), 68.7 (-CH₂-O-), 59.0 (-OCH₃), 21.7 (-CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2880, 1598, 1453, 1357, 1297, 1248, 1179, 1101, 1015, 921, 815, 774, 686, 664.

EM (GS-MS): (m/z) = 318 (M⁺), 273, 243, 199.

2-Hidroxi-6-{2-[2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-9,10-antraquinona (**172**) y 2,6-{2-[2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-9,10-antraquinona (**173**).⁹⁶



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de ácido antrafláxico (**171**) (7.56 g, 31.5 mmol), 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil *p*-toluensulfonato (**170**) (6.80 g, 21 mmol) y

carbonato potásico anhidro (17.4 g, 126 mmol) fue calentada a 100 °C en 80 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra durante 24 horas. Posteriormente, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y fue tratada con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N. La mezcla se extrajo con diclorometano y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, eliminándose después el disolvente a vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, diclorometano/acetato de etilo 8:2) para dar 1.01 g (18 %) de **173** y 4.35 g (54 %) de **172** como dos sólidos amarillos.

(173):

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.21 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, *Ant*), 7.70 (d, 2H, *J* = 2.5 Hz, *Ant*), 7.25 (dd, 2H, ^o*J* = 8.6 Hz, ^m*J* = 2.5 Hz, *Ant*), 4.32-4.29 (m, 4H, C_{Ant}-O-CH₂), 3.93-3.90 (m, 4H, -CH₂-CH₂O), 3.77-3.74 (m, 4H, -CH₂-CH₂O), 3.70-3.64 (m, 8H, -CH₂-CH₂O), 3.56-3.53 (m, 4H, -CH₂-CH₂O), 3.37 (s, 6H, O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 182.2 (C=O), 163.7 (C_{Ant}-O), 135.8, 129.7, 127.3, 121.1, 110.6, 72.0, 71.0, 70.7, 70.6, 69.5, 68.2, 59.1 (O-CH₃).

FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 2883, 1664, 1582, 1489, 1456, 1426, 1332, 1317, 1234, 1200, 1139, 1115, 1098, 1081, 1049, 950, 916, 887, 846, 748, 738, 715, 655 609, 577.

(172):

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.04 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, *Ant*), 7.97 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, *Ant*), 7.55 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, *Ant*), 7.34 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, *Ant*), 7.16 (dd, 1H, ^o*J* = 8.6 Hz, ^m*J* = 2.5 Hz, *Ant*), 7.01 (dd, 1H, ^o*J* = 8.6 Hz, ^m*J* = 2.5 Hz, *Ant*), 4.16-4.10 (m, 2H), 3.95-3.91 (m, 2H), 3.87-3.80 (m, 4H), 3.76-3.72 (m, 2H), 3.62-3.58 (m, 2H), 3.35 (s, 3H, O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.9 (C=O), 181.4 (C=O), 163.8 (C_{Ant}-O), 163.7 (C_{Ant}-O), 135.8, 135.7, 130.3, 129.8, 126.9, 125.6, 121.5, 121.0, 112.7, 111.1, 71.7, 70.4, 70.2, 70.1, 69.1, 68.5, 58.5 (O-CH₃).

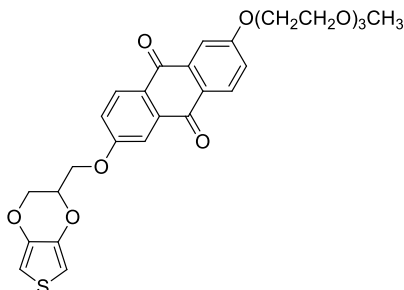
FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 3237, 2875, 1666, 1570, 1458, 1432, 1330, 1239, 1096, 1082, 1050, 983, 954, 915, 882, 838, 747, 737, 711, 664, 575.

EM (CI): (*m/z*, %I) = 387 (M+H)⁺, 100.

Anal. calcd. para C₂₁H₂₂O₇: C, 65.28 %; H, 5.74 %. Encontrado: C, 65.07 %; H, 5.83 %.

P.f. (diclorometano/acetato etilo) = 139.8 - 141.1 °C. (Literatura: 140 - 141 °C).

2-(2,3-Dihidro-tieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-ilmetoxi)-6-{2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi}-etoxi}-9,10-antraquinona (174**).⁹⁶**



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 2-clorometil-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxina (**168**) (2.02 g, 10.6 mmol), 2-hidroxi-6-{2-[2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-9,10-antraquinona (**172**) (4.10 g, 10.6 mmol), carbonato potásico (2.93 g, 21.2 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico se calentó a 100 °C en 200 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra. Después de 24 horas, se añadió la misma cantidad de **168** y se mantuvo durante 24 horas más. Se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y se trató con una disolución acuosa de HCl 1 N. A continuación, la mezcla se extrajo con diclorometano y la fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, diclorometano/acetato de etilo 9:1) para dar 3.06 g (53 %) de **174** como un sólido amarillo.

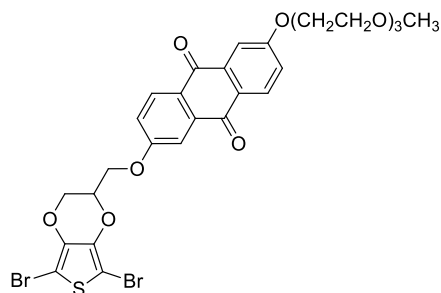
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 8.18 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, *Ant*), 8.16 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, *Ant*), 7.66 (d, 1H, *J* = 2.8 Hz, *Ant*), 7.62 (d, 1H, *J* = 2.8 Hz, *Ant*), 7.49 (dd, 1H, ^{*o*}*J* = 8.6 Hz, ^{*m*}*J* = 2.8 Hz, *Ant*), 7.45 (dd, 1H, ^{*o*}*J* = 8.6 Hz, ^{*m*}*J* = 2.8 Hz, *Ant*), 6.65 (sistema AB, *J*_{AB} = 3.8 Hz, 2H, *Th*), 4.70-4.60 (m, 1H), 4.55-4.38 (m, 3H), 4.36-4.31 (m, 2H); 4.22-4.15 (m, 1H), 3.85-3.75 (m, 2H), 3.64-3.55 (m, 2H), 3.54-3.48 (m, 4H), 3.42-3.38 (m, 2H), 3.23 (s, 3H, O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.1 (C=O), 181.9 (C=O), 163.7 (C_{Ant}-O), 162.8 (C_{Ant}-O), 141.2, 140.8, 135.8, 135.6, 129.8, 129.7, 127.7, 127.1, 121.2, 121.0, 110.6, 110.5, 100.24, 100.19, 71.6, 70.9, 70.64, 70.58, 69.4, 68.1, 66.6, 65.5, 59.0 (O-CH₃).

EM (MALDI-TOF): (*m/z*) = 542 (M+H)⁺.

Anal. calcd. para C₂₈H₂₈O₉S: C, 62.21 %; H, 5.22 %; S, 5.93 %. Encontrado: C, 62.34 %; H, 5.18 %; S, 5.99 %.

P.f. (diclorometano/acetato de etilo) = 114 - 115 °C. (Literatura: 114 - 115 °C).

Monómero EDOT-Antraquinona (154).

Sobre una disolución de **174** (150 mg, 0.28 mmol) en 30 mL de THF bajo atmósfera de argón, se añadió *N*-bromosuccinimida (105 mg, 0.59 mmol) en ausencia de luz. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se disolvió en diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y después se evaporó a vacío. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice flash, diclorometano/acetato de etilo 9:1) para dar 160 mg (82 %) de **154** como un sólido amarillo.

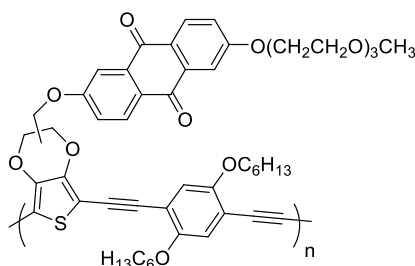
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 8.18 (d, 1H, J = 8.6 Hz, *Ant*), 8.16 (d, 1H, J = 8.6 Hz, *Ant*), 7.66 (d, 1H, J = 2.8 Hz, *Ant*), 7.62 (d, 1H, J = 2.8 Hz, *Ant*), 7.49 (dd, 1H, oJ = 8.6 Hz, mJ = 2.8 Hz, *Ant*), 7.45 (dd, 1H, oJ = 8.6 Hz, mJ = 2.8 Hz, *Ant*), 4.70-4.60 (m, 1H), 4.55-4.38 (m, 3H), 4.36-4.31 (m, 2H), 4.22-4.15 (m, 1H), 3.85-3.75 (m, 2H), 3.64-3.55 (m, 2H), 3.54-3.48 (m, 4H), 3.42-3.38 (m, 2H), 3.23 (s, 3H, O-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz): δ = 181.0 (C=O), 180.8 (C=O), 162.8 (C_{Ant}-O), 161.7 (C_{Ant}-O), 138.3 (C_{Th}-O), 138.0 (C_{Ph}-O), 134.9, 134.7, 128.8, 128.7, 126.9, 126.2, 120.2, 119.9, 109.7, 109.6, 85.0, 76.2, 71.1, 70.9, 69.9, 69.7, 69.6, 68.4, 67.2, 65.1, 64.8, 58.0 (O-CH₃). FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2924, 2859, 1669, 1589, 1505, 1440, 1304, 1231, 1088, 1055, 913, 744.

Anal. calcd. para C₂₈H₂₆Br₂O₉S: C, 48.01 %; H, 3.60 %; S, 4.37 %. Encontrado: C, 48.15 %; H, 3.75 %; S, 4.59 %.

I.3.2.2.1.3 Síntesis de copolímeros dador-aceptor basados en EDOT mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Paladio.

PEPB-AQ:



Una mezcla del monómero **EDOT**-Antraquinona (**154**) (113 mg, 0.16 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**150**) (53 mg, 0.16 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (7 mg, $9.9 \cdot 10^{-3}$ mmol), yoduro de cobre (6.6 mg, 0.03 mmol), trifenilfosfina (33.6 mg, 0.13 mmol) y trietilamina (0.7 mL) en 24 mL de tolueno anhidro, fue desoxigenada con argón y calentada a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió lentamente sobre metanol para dar un precipitado abundante. El sólido se filtró, se disolvió en cloroformo y reprecipitó tres veces en metanol. Finalmente, se filtró y secó a vacío para dar el polímero **PEPB-AQ** como un sólido marrón (65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.29-8.17 (m, 2H, *Ant*), 7.78-7.68 (m, 2H, *Ant*), 7.37-7.17 (m, 1H, *Ant*), 6.99-6.88 (m, 1H, *Ant*), 6.95 (s, 2H, *Ph*), 4.70 (sa, 1H, $\text{CH}_{\text{puente}}$), 4.56-4.26 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.03-3.87 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.80-3.62 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.63-3.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.38 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 1.90-1.66 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 1.63-1.41 (m, 6H, $-\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.40-1.10 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.91 (sa, 6H, $-\text{CH}_3$).

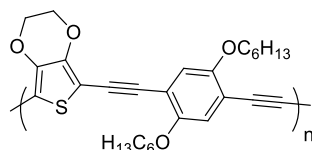
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 181.0 ($\text{C}=\text{O}$), 180.8 ($\text{C}=\text{O}$), 162.8 ($\text{C}_{\text{Ant}}-\text{O}$), 161.7 ($\text{C}_{\text{Ant}}-\text{O}$), 154.0 ($\text{C}_{\text{Th}}-\text{O}$), 153.8 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$), 134.9, 134.7, 133.2, 133.0, 128.8, 128.7, 127.6, 126.9, 126.2, 120.2, 119.7, 116.7, 115.4, 109.7, 75.6, 71.0, 70.0, 69.7, 69.6, 68.8, 68.6, 68.4, 67.2, 58.0 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 52.4, 30.5, 28.7, 28.1, 28.0, 24.6, 21.6, 21.5, 13.1 ($-\text{CH}_3$), 13.0 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2926, 2860, 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1590, 1492, 1440, 1303, 1220, 1091, 1025, 802, 751.

Anal. calcd. para $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_{11}\text{S}$: C, 69.59 %; H, 6.31 %; S, 3.72 %. Encontrado: C, 69.42 %; H, 6.53 %; S, 3.71 %.

GPC (1,2,4 triclorobenceno, vs. PS): M_n : 5511 g/mol; M_w : 7917 g/mol; Pd: 1.44.

PEPB:



Una mezcla de 2,5-dibromoetilendioxitiofeno (**153**) (49 mg, 0.16 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**150**) (53 mg, 0.16 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (7 mg, $9.9 \cdot 10^{-3}$ mmol), yoduro de cobre (6.6 mg, 0.03 mmol), trifenilfosfina (33.6 mg, 0.13 mmol) y trietilamina (0.7 mL) en 24 mL de tolueno anhidro, fue desoxigenada con argón y calentada a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se añadió lentamente sobre metanol para dar un precipitado abundante. El sólido se filtró, se disolvió en cloroformo y reprecipitó tres veces en metanol. Finalmente, se filtró y secó a vacío para dar el polímero **PEPB** como un sólido marrón (47 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 6.96 (s, 2H, *Ph*), 4.31 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Th}}\text{-O-CH}_2\text{-}$), 3.97 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O-CH}_2\text{-}$), 1.91-1.74 (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 1.61-1.43 (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 1.41-1.10 (m, 8H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.91 (sa, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 153.8 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$), 127.6 ($\text{C}_{\text{Th}}\text{-O}$), 116.7 (C_{Ph}), 115.4 (C_{Ph}), 68.8 (C_{Th}), 68.6 ($\text{C-C}_{\text{triple}}$), 63.8 ($\text{-CH}_2\text{-O-}$), 52.4 ($\text{-CH}_2\text{-O-}$), 30.6, 30.5, 28.7 ($\text{-CH}_2\text{-}$), 28.2, 28.1, 24.6, 21.6, 13.1 (-CH_3).

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2926, 2859, 1494, 1445, 1368, 1269, 1215, 1083, 1024, 803, 764.

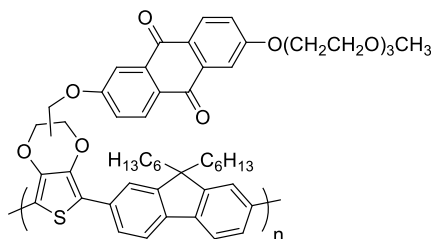
Anal. calcd. para $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}$: C, 72.38 %; H, 6.94 %; S, 6.90 %. Encontrado: C, 72.07 %; H, 7.34 %; S, 6.87 %.

GPC (1,2,4 triclorobenceno, vs. PS): M_n : 12980 g/mol; M_w : 25279 g/mol; Pd: 1.95.

Procedimiento general para la síntesis de los copolímeros PEF-AQ, PEB-AQ, PEF y PEB.

Una disolución del monómero **154** ó **153**, el comonómero **151** ó **152** y tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) en una proporción molar de 1:1:0.006, en una mezcla de THF anhidro desoxigenado y una disolución acuosa de carbonato potásico 2M, se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón durante 48 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió metanol obteniéndose un precipitado abundante. El sólido se filtró, se disolvió en cloroformo y reprecipitó tres veces en metanol. Finalmente, se filtró y secó a vacío para dar los polímeros **PEF-AQ**, **PEB-AQ**, **PEF** y **PEB** con rendimientos del 87 % para **PEF-AQ**, 79 % para **PEB-AQ**, 88 % para **PEF** y del 80 % para **PEB**.

PEF-AQ:



PEF-AQ: sólido amarillo.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.34-8.19 (m, 2H, *Ant*), 7.93-7.78 (m, 2H, *Pf*), 7.77-7.60 (m, 4H, *Pf*), 7.69 (s, 2H, *Pf*), 7.41-7.22 (m, 4H, *Ant*), 4.86 (sa, 1H, CH_{punte}), 4.70-4.41 (m, 4H, -CH₂-O), 4.33 (sa, 2H, -CH₂-O), 3.93 (sa, 2H, -CH₂-O), 3.81-3.73 (m, 2H, -CH₂-O), 3.72-3.61 (m, 4H, -CH₂-O), 3.60-3.51 (m, 2H, -CH₂-O), 3.37 (s, 3H, -O-CH₃), 2.04 (sa, 4H, -CH₂-), 1.62 (sa, 2H, -CH₂-), 1.23-0.90 (m, 12H, -CH₂-), 0.75 (sa, 6H, -CH₃).

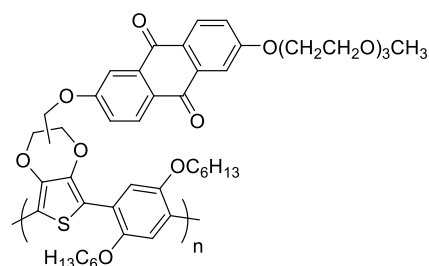
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 182.1 (C=O), 181.9 (C=O), 163.8 (C_{Ant}-O), 163.0 (C_{Ant}-O), 151.5 (C_{Th}-O), 139.6 (C_{Th}-O), 138.0 (C_{Pr}-C_{punte}), 137.6 (C_{Pr}-C_{punte}), 136.0, 135.8, 131.6, 129.9, 129.8, 127.9, 127.3, 121.2, 120.9, 119.9, 116.7, 116.5, 110.8, 76.6, 72.0, 71.0, 70.7, 70.6, 69.5, 68.2, 59.1 (O-CH₃), 55.3, 53.4 (C_{punte}), 40.4, 31.5, 29.7, 23.8, 22.6, 14.1(-CH₃), 14.0 (-CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2926, 2858, 1669 (C=O), 1589, 1463, 1435, 1302, 1231, 1107, 745, 719.

Anal. calcd. para $C_{53}H_{58}O_9S$: C, 73.08 %; H, 6.71 %; S, 3.68 %. Encontrado: C, 72.91 %; H, 6.93 %; S, 3.67 %.

GPC (1,2,4 trichlorobenceno, vs. PS): M_n : 6418 g/mol; M_w : 12544 g/mol; Pd: 1.95.

PEB-AQ:



PEB-AQ: sólido rojo.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.37-8.17 (m, 2H, *Ant*), 7.87-7.67 (m, 3H, *Ant*, *Ph*), 7.64-7.46 (m, 2H, *Ant*), 7.41-7.28 (m, 1H, *Ant*), 4.77 (sa, 1H, CH_{puente}), 4.64-4.24 (m, 6H,

GPC (1,2,4 triclorobenceno, vs. PS): M_n : 5183 g/mol; M_w : 6701 g/mol; Pd: 1.29.

[illegible]

GPC (1,2,4 trichlorobenceno, vs. PS): M_n : 6151 g/mol; M_w : 13235 g/mol; Pd: 2.15.

c1sc2c(c1)oc3ccccc3o2-c4ccc(OC6H13)cc4

143

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.63 (s, 2H, *Ph*), 4.36 (sa, 4H, $\text{C}_{\text{Th}}\text{-O-CH}_2\text{-}$), 4.07 (t, 4H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O-CH}_2\text{-}$), 1.85 (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 1.50 (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 1.30 (m, 8H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.88 (m, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 149.4 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{Th}}\text{-O}$), 121.5 (C_{Ph}), 114.6 (C_{Ph}), 113.3 (C_{Th}), 70 ($\text{-CH}_2\text{-O-C}_{\text{Ph}}$), 64.5 ($\text{-CH}_2\text{-O-C}_{\text{Th}}$), 31.7, 29.4, 25.9, 22.7, 14.1 (O-CH_3).

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2925, 2859, 1462, 1440, 1367, 1222, 1121, 929, 875.

Anal. calcd. para $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}$: C, 69.20 %; H, 7.74 %; S, 7.70 %. Encontrado: C, 68.86 %; H, 8.19 %; S, 7.66 %.

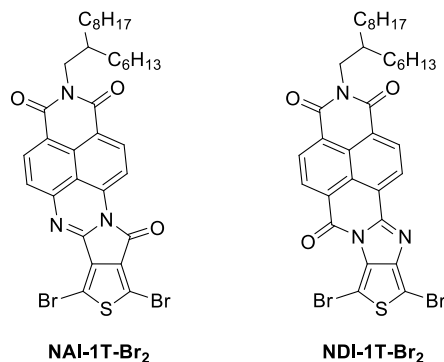
GPC (1,2,4 triclorobenceno, vs. PS): M_n : 7590 g/mol; M_w : 11093 g/mol; Pd: 1.41.

I.4 Apartado B:

Polímeros D- π -A basados en politiofeno

I.4.1 Discusión de resultados

En el segundo apartado de este Capítulo se aborda la obtención de dos derivados funcionalizados, **NAI-1T-Br₂** y **NDI-1T-Br₂** (Esquema 46), que posteriormente serán utilizados como sintones versátiles para la síntesis de nuevos sistemas π -conjugados poliméricos y moleculares.



Esquema 46. Sintones para la síntesis de nuevos sistemas poliméricos y moleculares.

A partir de ambos derivados se prepararán una nueva serie de sistemas poliméricos de tipo dador-aceptor, conteniendo unidades de naftaleno monoimida directamente conjugadas con politiofeno a través de un espaciador de tipo amidina, el cual posee dos configuraciones distintas para las posiciones de sus átomos que dan lugar a los derivados **NAI** y **NDI**, con espaciadores de tipo **I** y de tipo **II** respectivamente, tal y como se muestra en la Figura 41.

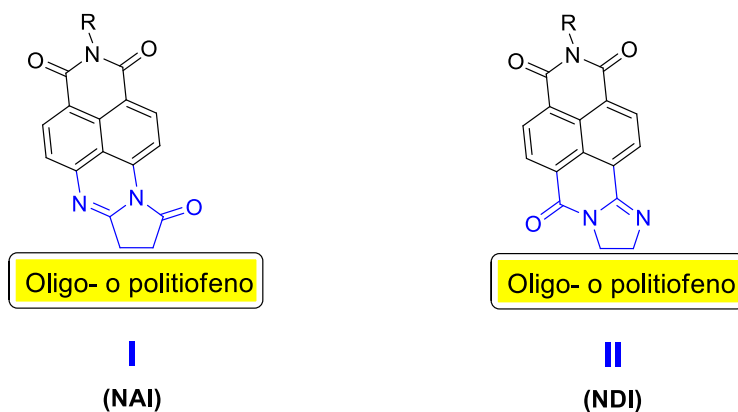
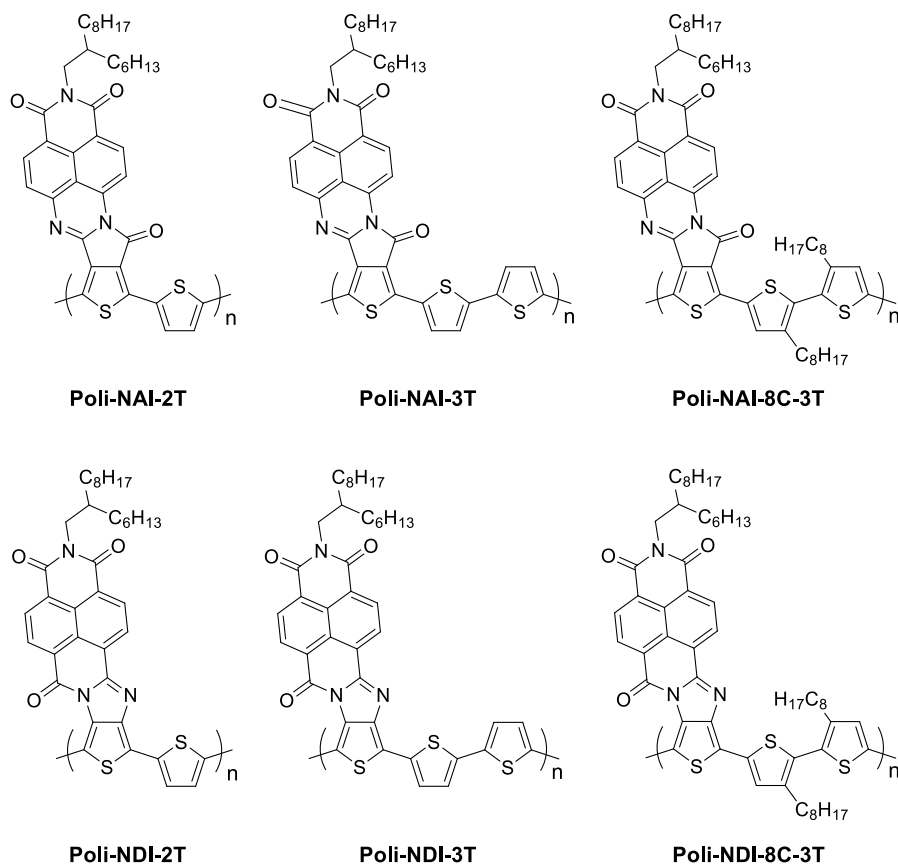


Figura 41. Tipos de espaciadores amidina, **I** y **II**, presentes en la estructura de los sistemas moleculares y poliméricos **NAI** y **NDI**, respectivamente.

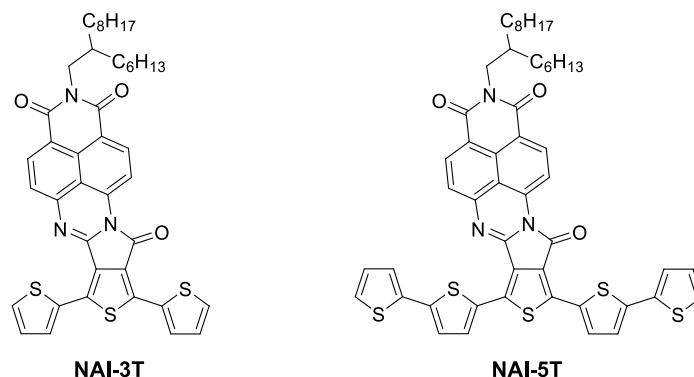
La estructura química de los copolímeros de **NAI** y **NDI** que han sido sintetizados se muestra en el Esquema 47.



Esquema 47. Estructura de los copolímeros.

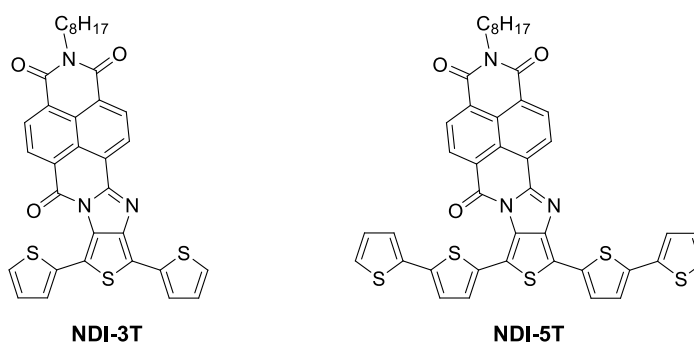
El efecto producido por las diferentes modificaciones estructurales en el esqueleto polimérico presentes en los polímeros, tanto por la variación de la distancia entre las unidades electroceptoras que modifica la longitud de conjugación, como la introducción de cadenas alquílicas laterales solubilizantes, o por la utilización de dos espaciadores distintos entre las unidades de naftaleno y politiofeno, provocan modificaciones en la estructura electrónica, en la energía de sus orbitales frontera, así como en su empaquetamiento molecular. Estas modificaciones se estudiarán a través de sus propiedades ópticas y electroquímicas. A su vez, también investigará la morfología y la microestructura de las películas fabricadas para su aplicación final en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs).

Finalmente, también han sido preparados dos nuevos sistemas, **NAI-3T** y **NAI-5T**, como modelos monodispersos de los análogos poliméricos. También han sido sintetizados a partir de los precursores **NAI-1T-Br₂** y **NDI-1T-Br₂** y su estructura química se presenta en el Esquema 48.



Esquema 48. Estructuras de las moléculas **NAI-3T** y **NAI-5T**.

Se compararán sus propiedades así como su rendimiento en estos dispositivos con otros sistemas moleculares de tipo dador-aceptor descritos previamente en nuestro grupo (Esquema 49),^{262,287} los cuales contienen unidades naftaleno monoimida directamente conjugadas con oligotiofeno a través de un espaciador de tipo **II** (Figura 41). A su vez, tal y como se acaba de mencionar, estas cuatro moléculas (Esquemas 48 y 49) servirán como sistemas modelo monodispersos frente a los polímeros, con el fin de evaluar la evolución que supone el paso de sistemas moleculares a sistemas poliméricos más conjugados.



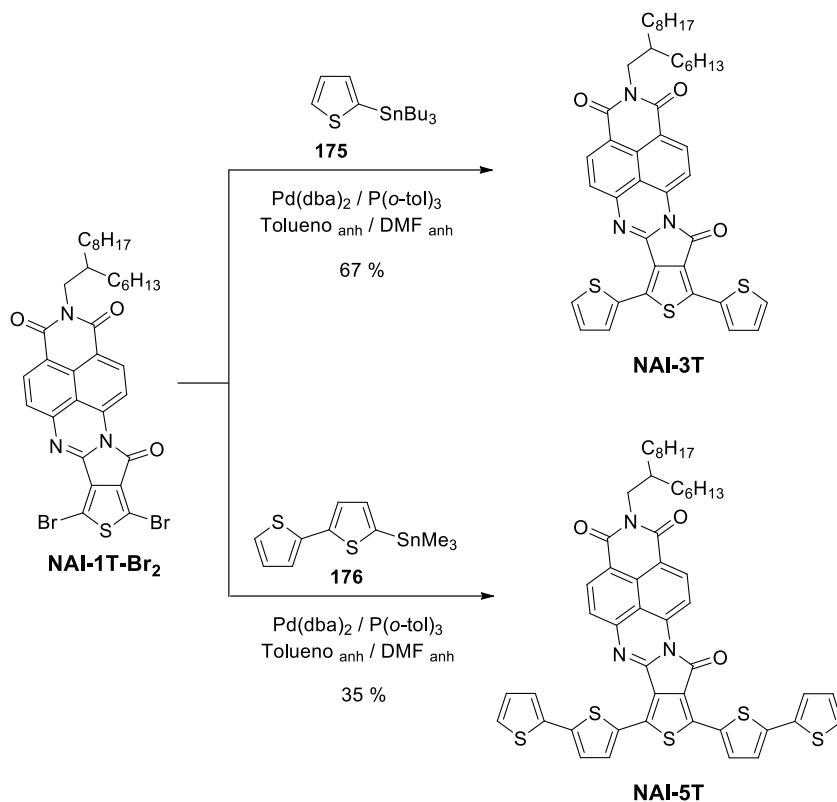
Esquema 49. Estructuras de las moléculas **NDI-3T** y **NDI-5T**.

Inicialmente se detallará la síntesis de los nuevos sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T** a partir del derivado **NAI-1T-Br₂**, el cual será posteriormente utilizado en la síntesis de los copolímeros junto con **NDI-1T-Br₂**.

²⁸⁷ R. Ponce Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 532-543.

I.4.1.1 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.

La estrategia sintética seguida para la obtención de las moléculas **NAI-3T** y **NAI-5T** se resume en el Esquema 50.



Esquema 50. Síntesis de los compuestos **NAI-3T** y **NAI-5T**.

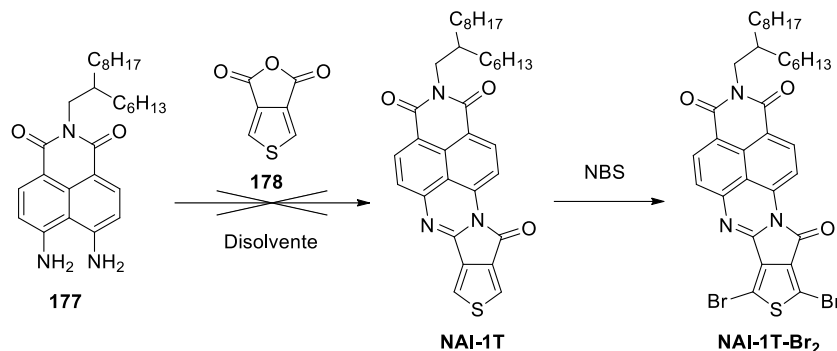
La síntesis de estos derivados de naftaleno con conjugación extendida se puede llevar a cabo mediante reacción de acoplamiento de Stille del derivado dibromado **NAI-1T-Br₂** con los estannanos de tiofeno **175** y **176**. El 2-tributilestanniltiofeno **175** se encuentra disponible comercialmente, por tanto, solo fue necesario sintetizar el estannano **176** y el derivado dibromado **NAI-1T-Br₂**.

I.4.1.1.1 Síntesis NAI-1T-Br₂.

La síntesis de este compuesto fue inicialmente abordada mediante procedimientos descritos en la bibliografía para compuestos similares,²⁸⁸ que implicó la reacción de condensación de la 4,5-diaminonaftalenimida **177** con el anhídrido de tiofeno **178**, y

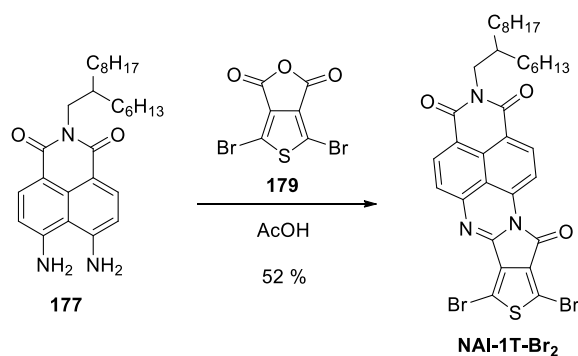
²⁸⁸ H.-Y. Wang, J. Gao, L.-J. Gu, J.-H. Wan, W. Wei, F. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5875-5885.

posterior bromación del compuesto **NAI-1T** obtenido con *N*-bromosuccinimida (Esquema 51).



Esquema 51. Estrategia sintética inicialmente propuesta para la obtención de **NAI-1T-Br₂**.

Sin embargo, todas las tentativas de condensación entre los compuestos **177** y **178** en diferentes disolventes como imidazol, *N,N*-dimetilformamida y ácido acético, no conducen a la formación del producto **NAI-1T**. En todos los casos, se obtuvo el producto de monocondensación entre uno de los grupos amina de **177** y el anhídrido **178**, dando lugar a la imida. A su vez, estas mismas reacciones así como la reacción de condensación a partir de la imida mencionada, fueron llevadas a cabo forzando las condiciones de reacción en tubo sellados, que permite un aumento de la temperatura de reacción, aunque en ningún caso condujo a la obtención de **NAI-1T**. Esto, probablemente es debido al carácter dador de electrones del anillo de tiofeno del derivado **178**, que hace muy poco electrófilos los carbonos carbonílicos del grupo anhídrido frente al ataque de los grupos amina del otro fragmento. A su vez, el carácter aceptor de electrones del anillo de naftaleno monoimida del compuesto **177** hace menos nucleófilos los grupos amina.



Esquema 52. Síntesis de **NAI-1T-Br₂**.

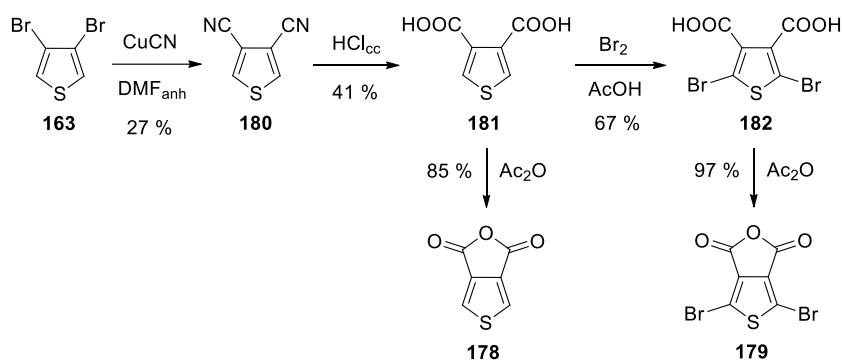
Para facilitar la reacción de condensación se llevó a cabo la bromación de las posiciones α del anillo de tiofeno, lo cual lo hace menos rico en electrones, haciendo más electrófilos los grupos carbonilo del anhídrido frente al ataque de la amina nucleófila,

tanto para la obtención de la imida inicial, como para la formación del posterior enlace imina que proporciona el producto de condensación total.²⁸⁸ Esta estrategia permitió obtener el compuesto **NAI-1T-Br₂** mediante reacción de condensación entre la 4,5-diaminonaftalenimida **177** y el anhídrido dibromado de tiofeno **179** con un rendimiento del 52 % (Esquema 52).

Por tanto, para la obtención de **NAI-1T-Br₂** fue necesario en primer lugar la preparación de los compuestos **177**, **178** y **179**, cuyas funcionalizaciones son las adecuadas para llevar a cabo las reacciones de condensación.

I.4.1.1.1 Síntesis del anhídrido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico (**179**).

La ruta sintética seguida para obtener los compuestos **178** y **179** se detalla en el Esquema 53.



Esquema 53. Síntesis de los compuestos **178** y **179**.

Inicialmente, los átomos de bromo del 3,4-dibromotiofeno (**163**) fueron reemplazados por grupos nitrilo mediante reacción de Rosenmund-von Braun con cianuro de cobre (I) en *N,N*-dimetilformamida anhidra a reflujo, dando lugar al tiofeno-3,4-dicarbonitrilo (**180**).²⁸⁹ El rendimiento moderado del 27 % es probablemente debido al tedioso proceso de elaboración y purificación, así como a la formación de una gran variedad de productos no deseados.

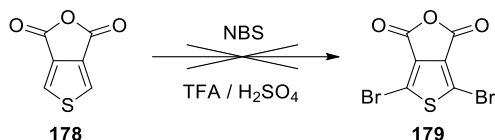
A continuación, la hidrólisis de los grupos nitrilo con ácido clorhídrico concentrado y calor, proporcionó el ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**181**).²⁹⁰ El producto obtenido se purificó mediante recristalización proporcionando un rendimiento moderado del 41 %.

²⁸⁹ a) X. Chen, B. Liu, Y. Zou, W. Tang, Y. Li, D. Xiao. *RSC Advances*, **2012**, 2, 7439-7448. b) J. A. Crayston, A. Iraqi, P. Mallon, J. C. Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 9, 1589-1595.

²⁹⁰ C. Gálvez, F. García, J. García, J. Soldevila. *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, 23, 1103-1108.

Este derivado actuó como intermedio llave para la obtención de los dos compuestos deseados.

El calentamiento de **181** a 85 °C en anhídrido acético permite la ciclación de los ácidos carboxílicos para dar el derivado **178**.²⁹¹ Este derivado se utilizó inicialmente en la condensación con la diamina **177**. Sin embargo, tras los intentos frustrados de reacción y el cambio de estrategia en la síntesis de **NAI-1T-Br₂**, el objetivo sintético se centró en la obtención del derivado dibromado **179**. A partir del compuesto **178**, se probó la bromación en las posiciones α del anillo de tiofeno por tratamiento con *N*-bromosuccinimida en una mezcla de ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico y agua, utilizando un procedimiento descrito en la bibliografía para compuestos similares,²⁹² aunque no fue posible la obtención del compuesto **179** (Esquema 54).



Esquema 54. Bromación del compuesto **178**.

Por tanto, la síntesis de este compuesto se llevó a cabo según la ruta en dos pasos mostrada en el Esquema 53. El tratamiento del ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**181**) con bromo en ácido acético permite la halogenación en las pociones α del anillo de tiofeno, proporcionando el acido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxilico (**182**),²⁹³ el cual por calentamiento en anhídrido acético condujo a la obtención del anhídrido dibromado de tiofeno **179** con un rendimiento del 97 %, sin necesidad de una posterior purificación.²⁹¹

I.4.1.1.1.2 Síntesis de 4,5-diamino-*N*-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (**177**).

Para poder llevar a cabo la síntesis del diaminoderivado **177** fue necesario primero la preparación de la alquilamina **186**, que posteriormente permitió la introducción de una cadena alquílica en la unidad de naftalimida. Se ha recurrido al uso de cadenas alquílicas largas con forma de “cola de golondrina” con el fin de promover la obtención de productos finales solubles y procesables. La síntesis de este compuesto se muestra en el Esquema 55.

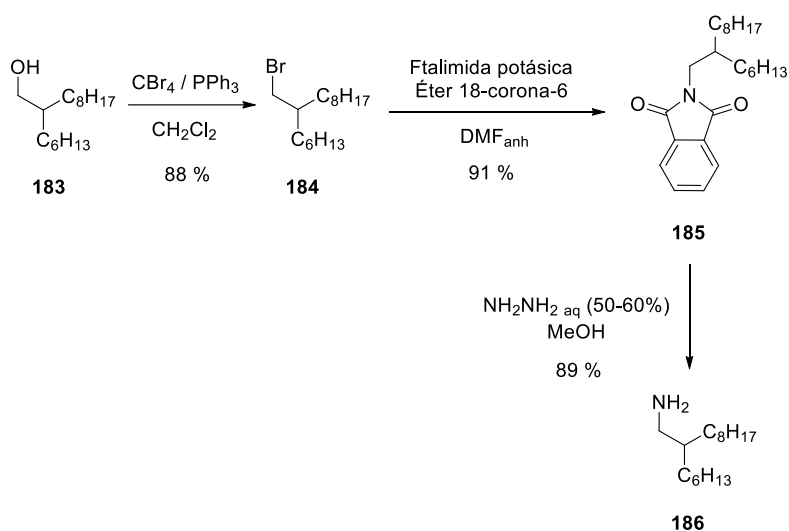
²⁹¹ D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2133-2143.

²⁹² K. Tae Eui, C. Han-Hee, C. Chul-Hee, K. Ki-Hyun, K. Hyunbum, L. Myounghee, L. Sunae, K. BongSoo, I. Chan, J. K. Bumjoon. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 861-868.

²⁹³ a) Q. Zhang, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5065-5066. b) M. Pomerantz, H. Yang, Y. Cheng. *Macromolecules*, **1995**, 28, 5706-5708. c) E. Campaigne, R. C. Bourgeois. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2445-2447.

La alquilamina **186** se obtiene así mediante la típica estrategia sintética para la obtención de aminas a partir de alcoholes primarios. Inicialmente, la reacción de 2-hexil-1-decanol **183** con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en diclorometano da lugar al correspondiente derivado bromado **184** con un rendimiento del 88 %.²⁹⁴

A continuación, a través de la síntesis de Gabriel²⁹⁵ se llevó a cabo la reacción del bromoalcano **184** con ftalimida potásica y éter 18-corona-6, obteniéndose el compuesto **185** que se purificó mediante cromatografía en columna.^{213,296}



Esquema 55. Síntesis de la amina **186**.

Finalmente, la hidrolisis de la imida **185** con hidrazina acuosa en metanol y calor, condujo a la formación de la amina **186** deseada, que se utilizó sin posterior purificación. El rendimiento total para la ruta sintética fue del 71 %.^{213,296}

Una vez obtenida la amina, se procedió a la síntesis del derivado de naftaleno **177** mediante la estrategia mostrada en el Esquema 56.

La nitración de acenafteno (**187**) con ácido nítrico concentrado en ácido acético a 10 °C condujo a la formación del 5-nitroacenafteno (**188**).²⁹⁷ Aunque eran posibles dos

²⁹⁴ a) S. Stas, S. Sergeyev, Y. H. Geerts. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1837-1845. b) B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaure, J. Cornil, R. Gómez Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeyev. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 2789-2797.

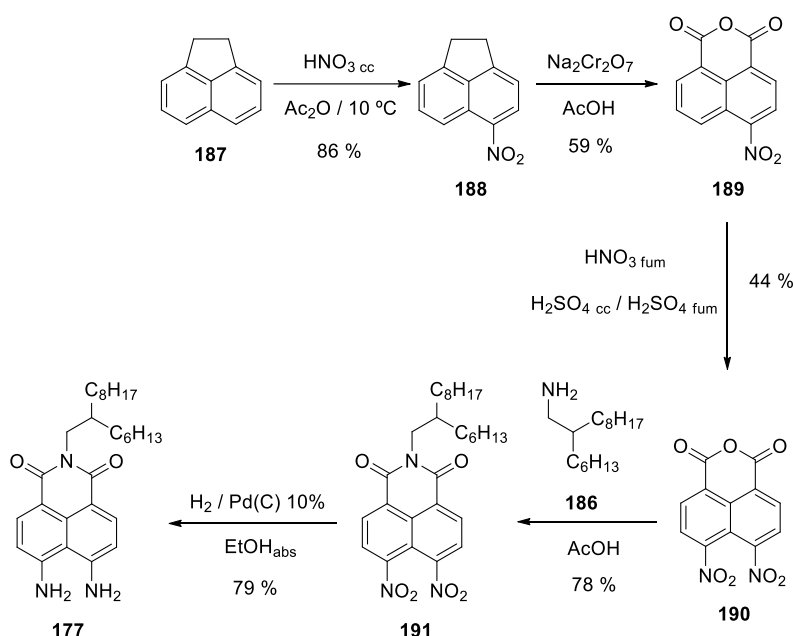
²⁹⁵ a) J. McMurry (2004). «Aminas». *Química Orgánica* (sexta edición). Thompson. p. 905. b) M. S. Gibson, R.W. Bradshaw. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 7 (12), 919-930. c) Siegmund Gabriel. A. Persönlicher Teil, J. Colman, A. Albert. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A*, **1926**, 59 (2), 7. d) S. Gabriel. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1887**, 20 (2), 2224-2236.

²⁹⁶ X. Guo, R. Ponce Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13685-13697.

²⁹⁷ S. Ulmschneider, M. Negri, M. Voets, R. W. Hartmann. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, 16, 25-30.

productos de reacción por nitración de las posiciones 3 y 5 del anillo de naftaleno, el control de la temperatura durante la reacción permitió maximizar el rendimiento hasta el 86 % a favor del isómero 5-nitroacenafteno. Aunque se obtuvo también una pequeña proporción de 3-nitroacenafteno, fue posible separar ambos productos mediante cromatografía en columna.

A continuación, el 5-nitroacenafteno (**188**) se oxidó con dicromato sódico en ácido acético, obteniéndose el anhídrido 4-nitro-1,8-naftálico (**189**),²⁹⁸ que posteriormente se nitró en la posición 5 del anillo en una mezcla de ácido nítrico fumante, ácido sulfúrico fumante y ácido sulfúrico concentrado, proporcionando el anhídrido 4,5-dinitro-1,8-naftálico (**190**).²⁹⁹ Debido a la insolubilidad de este compuesto su purificación se llevo a cabo por recrystalización en una mezcla tolueno/ácido acético 3:1, obteniéndose **190** puro con un rendimiento del 44 %.



Esquema 56. Síntesis del compuesto **177**.

Después, la reacción de **190** en ácido acético con la amina **186** previamente preparada, condujo a la formación del compuesto **191** con un rendimiento del 78 %. Cuando se llevo a cabo la reacción en disolventes tales como etanol y *N,N*-dimetilformamida, se obtuvieron sólo trazas de **191**.^{299a} Finalmente, la reducción de **191** en atmósfera de hidrógeno utilizando como catalizador paladio suspendido sobre carbono

²⁹⁸ a) L. Zhang, D. Duan, Y. Liu, C. Ge, X. Cui, J. Sun, J. Fang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 226-233. b) M. Dong, Y. W. Wang, Y. Peng. *Org. Lett.* **2010**, 12, 5310-5313.

²⁹⁹ a) M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu. *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 2208-2212. b) M. S. Alexiou, J. H. P. Tyman. *J. Chem. Res. (S)*, **2001**, 2, 59-61.

al 10 %, dio lugar a la diamina **177** con un rendimiento del 79 %^{299a} y un rendimiento total para la ruta sintética del 14 %. El producto se purificó fácilmente mediante cromatografía en columna, obteniéndose un sólido amarillo perfectamente estable al aire.

I.4.1.1.1.3 Síntesis de NAI-1T-Br₂.

Una vez obtenidos los compuestos **177** y **179** necesarios para preparar el derivado dibromado **NAI-1T-Br₂**, se llevo a cabo su síntesis mediante reacción de condensación en ácido acético (Esquema 52), dando lugar al producto con un rendimiento del 52 %.

El mecanismo de reacción propuesto transcurre primero a través de la formación de la correspondiente imida cíclica de 5 eslabones que no se aísla. Posteriormente, tiene lugar la condensación del grupo amino libre y el grupo carboxilo con pérdida de una molécula de agua, formándose el enlace imina para cerrar el ciclo de 6 eslabones.

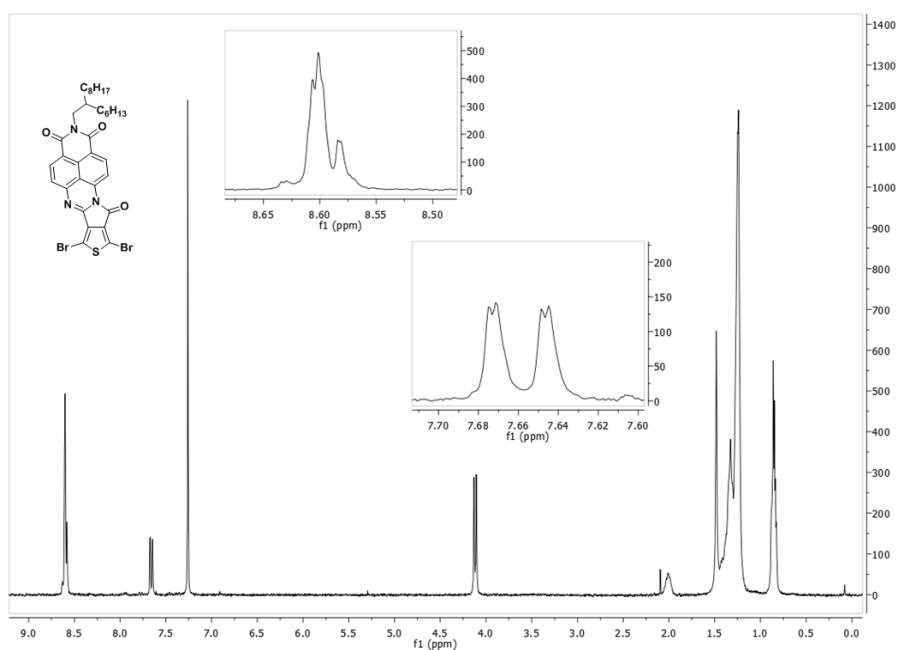


Figura 42. Espectro de ¹H-RMN de NAI-1T-Br₂ en CDCl₃ a 45 °C.

El sólido obtenido no es soluble en disolventes como hexano y metanol, y es parcialmente soluble en cloroformo, acetona o diclorometano, lo que supuso que no fuera posible realizar un espectro de RMN de carbono 13. El espectro de RMN de protón se realizó en cloroformo deuterado calentado a 45 °C para mejorar la solubilidad. En la zona entre 8.7 y 7.6 ppm aparecen las señales de los protones aromáticos del anillo de naftaleno, como un multiplete que integra por 3 protones y un doblete que integra por 1 protón. Como se discute más adelante, los derivados **NDI-1T** y **NDI-1T-Br₂** muestran los

protones aromáticos del anillo de naftaleno como dos sistemas de espines AB interpenetrados, que integran para dos protones cada uno. Sin embargo, en el espectro del **NAI-1T-Br₂** estas señales aparecen como un multiplete y un doblete de dobletes muy separados (Figura 42).

Esto es debido a la interacción entre el protón del anillo de naftaleno más cercano al nitrógeno imídico, y el cono de apantallamiento del grupo carbonilo cercano, que provoca un desplazamiento de 1 ppm de la señal de ese protón a campos altos (Figura 43).

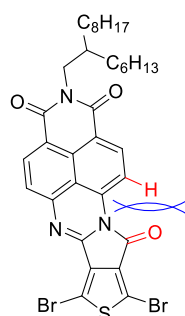


Figura 43. Interacción entre el protón del anillo aromático y el cono de apantallamiento del grupo carbonilo.

A 4.1 ppm se observa un doblete correspondiente al metileno de la cadena alquílica directamente unido al nitrógeno imídico. A menor desplazamiento químico, en la zona entre 2.1 y 0.8 ppm, se observan el resto de las señales de la cadena alquílica, destacando el multiplete entre 2.1 y 1.9 ppm, correspondiente al protón del carbono ramificado de la cadena alquílica.

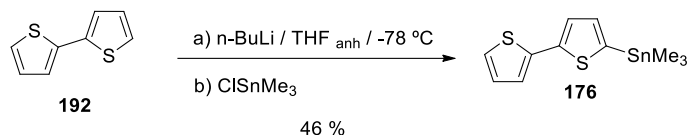
El espectro FTIR muestra las bandas características de los grupos carbonilo de las imidas a 1731 y 1685 cm⁻¹, así como la banda del grupo imina a 1647 cm⁻¹. En la zona entre 1617 y 1450 cm⁻¹ se observan varias bandas correspondientes a las vibraciones C=C del esqueleto aromático.

Por último, la espectrometría de masas, realizada mediante la técnica MALDI-TOF de alta resolución, confirmó la estructura y la pureza del compuesto, observándose el ión [M+H]⁺ a (*m/z*) = 726.1031.

I.4.1.1.2 Síntesis de [2,2'-bitiofen]-5-iltrimetilstannano (176).

Una vez sintetizado el derivado dibromado **NAI-1T-Br₂**, fue necesario preparar el estannano **176** para su posterior unión. Para ello, el bitiofeno **192** fue tratado primero con *n*-butillitio a -78 °C para formar el derivado litiado, y a continuación con cloruro de

trimetilestano, dando lugar al estannano **176** con un rendimiento moderado del 46 % (Esquema 57).³⁰⁰



Esquema 57. Síntesis del compuesto **176**.

Para asegurar la pureza del producto, este fue primero purificado por cromatografía en columna de alúmina básica y posteriormente, destilado a vacío (0.01 torr) en Kugelrohr a 105 °C.

I.4.1.1.3 Síntesis de los sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T**.

La síntesis de los sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T** se realizó mediante reacción de acoplamiento de Stille³⁰¹ entre los estannanos **175** y **176**, y el derivado dibromado **NAI-1T-Br₂**, según la estrategia del Esquema 50 que vimos anteriormente. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de argón, en presencia del catalizador de paladio (II), *orto*-tolilfosfina y una mezcla de tolueno y *N,N*-dimetilformamida, anhidros y desoxigenados. Ambos productos eran solubles en disolventes como cloroformo, dietil éter o diclorometano, e insolubles en hexano y metanol. Fueron purificados mediante cromatografía en columna, obteniéndose rendimientos del 67 y 35 % para **NAI-3T** y **NAI-5T**, respectivamente.

El mecanismo de reacción transcurre a través del ciclo catalítico mostrado en la Figura 44.³⁰¹ El catalizador activo es un complejo de Pd (0) formado por 14 electrones, el Pd(dba)₂. Alternativamente el catalizador activo de Pd (0) también puede formarse por reducción de un precursor adecuado de paladio (II) con PPh₃, como el (PPh₃)₂PdCl₂. Los complejos de paladio (0) son nucleófilos y reaccionan fácilmente con electrófilos orgánicos como derivados halogenados u organotriflatos mediante una reacción de adición oxidativa, dando lugar a una especie catalítica intermedia de paladio (II) de 16 electrones [RPdL₂X]. Posteriormente, en la etapa de transmetalación se produce la transferencia del resto alquílico procedente del organoestannano o diestannano respectivamente, a la especie intermedia de paladio (II), mientras que el haluro se une al estaño liberado. Esta etapa es la que determina la velocidad de la reacción. La posterior

³⁰⁰ J.-Y. Li, C.-Y. Chen, C.-P. Lee, S.-C. Chen, T.-H. Lin, H.-H. Tsai, K.-C. Ho, C.-G. Wu. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 5454-5457.

³⁰¹ a) J. F. Hartwig: "Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis"; University Science Books: New York, **2010**. b) D. Milstein, J. K. Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3636-3638. c) J. K. Stille. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508-524. d) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Letters*, **1977**, 6, 301-302. e) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Lett.*, **1977**, 1423-1424. f) P. Espinet, A. M. Echavarren. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734.

isomería cis-trans permite la reorganización estructural del complejo intermedio para que tenga lugar la etapa final de eliminación reductora, que proporciona el producto de acoplamiento cruzado y regenera el catalizador activo de paladio (0).

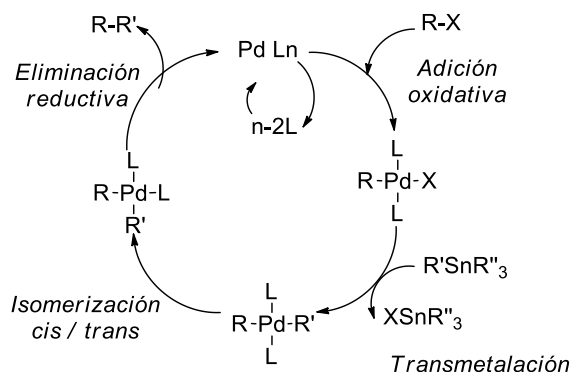


Figura 44. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento de Stille.

Las estructuras de los compuestos **NAI-3T** y **NAI-5T** quedaron confirmadas mediante las técnicas habituales de caracterización en síntesis orgánica.

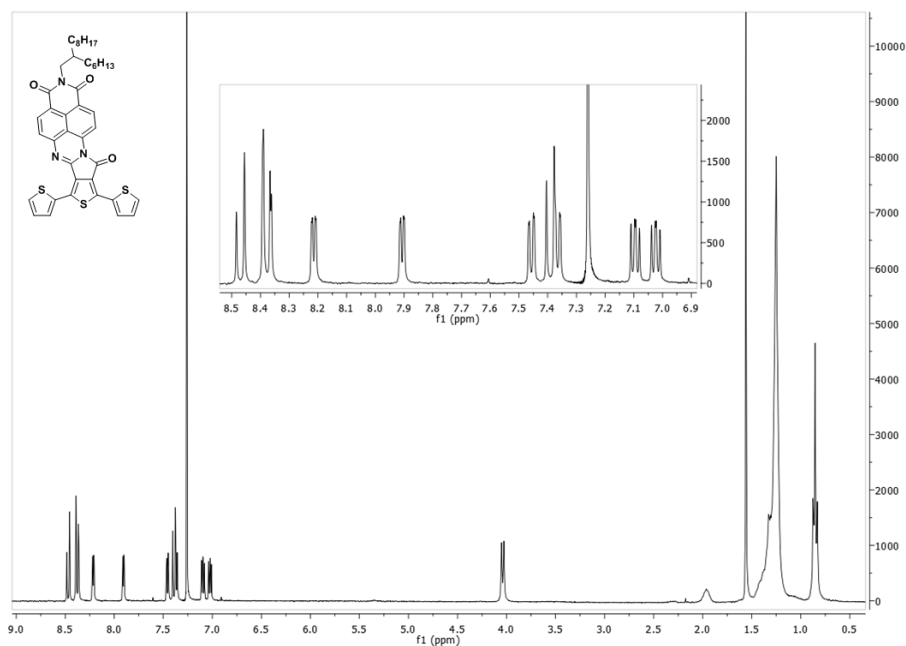


Figura 45. Espectro de ^1H -RMN de **NAI-3T** en CDCl_3 .

Los espectros de RMN de protón de ambos compuestos muestran señales similares a su precursor **NAI-1T-Br₂**. En la zona de 8.5 a 8.3 ppm para **NAI-3T** y de 8.2 a 8.0 ppm para **NAI-5T**, aparecen las señales de los protones aromáticos del anillo de naftaleno, como una serie de dobletes o multipletes que integran por tres protones, correspondientes

a los tres protones del anillo más alejados del carbonilo del grupo amidina-imida, y un doblete que integra por un protón muy apantallado, perteneciente al protón más cercano. Este doblete aparece a 7.4 y 7.0 ppm para **NAI-3T** y **NAI-5T**, respectivamente (Figuras 45 y 46).

Por otro lado, se pueden observar las señales pertenecientes a los protones aromáticos de los anillos de tiofeno entre 8.2 y 7.0 ppm para **NAI-3T** y entre 7.7 y 6.4 ppm para **NAI-5T**. Aparecen como una serie de dobletes o doblete de dobletes, que integran por seis y diez protones, respectivamente.

Además, en ambos espectros también aparece un doblete entre 4 y 3.7 ppm, correspondiente al metileno de la cadena alquílica directamente unido al nitrógeno imídico.

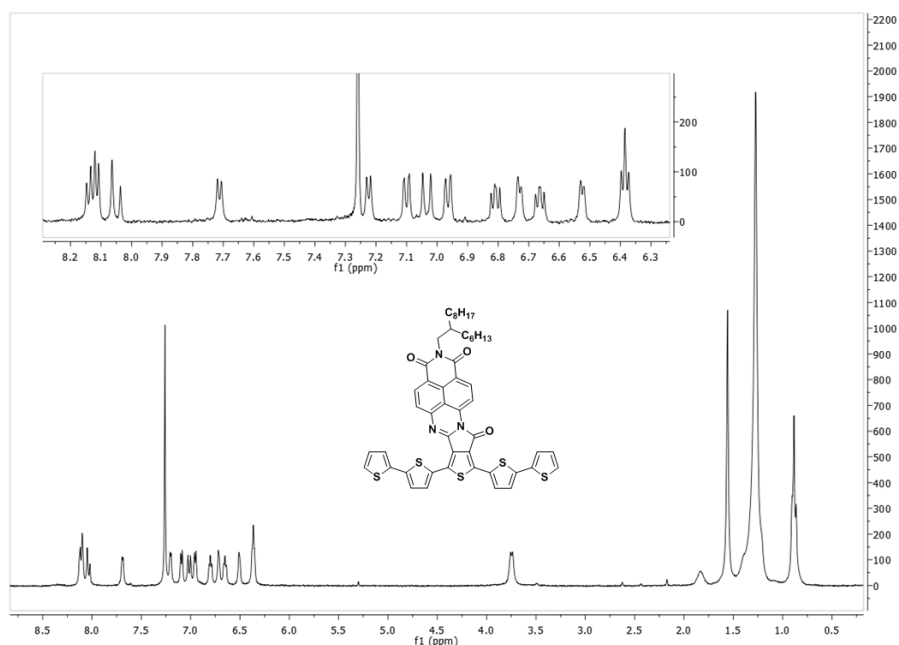


Figura 46. Espectro de ¹H-RMN de **NAI-5T** en CDCl₃.

Finalmente, a menor desplazamiento químico, en la zona entre 2.1 y 0.8 ppm, se observan el resto de las señales de la cadena alquílica, destacando el multiplete entre 2.1 y 1.8 ppm, correspondiente al protón del carbono ramificado de la cadena alquílica.

En la representación de los espectros de ¹H-RMN de **NAI-5T** a distintas concentraciones (Figura 47) se puede observar un desplazamiento químico de las señales aromáticas con la concentración, lo cual puede ser atribuido a la formación de agregados entre las moléculas de **NAI-5T** en disolución por las interacciones π - π de los sistemas aromáticos, que da lugar a un cambio del entorno químico de las mismas.

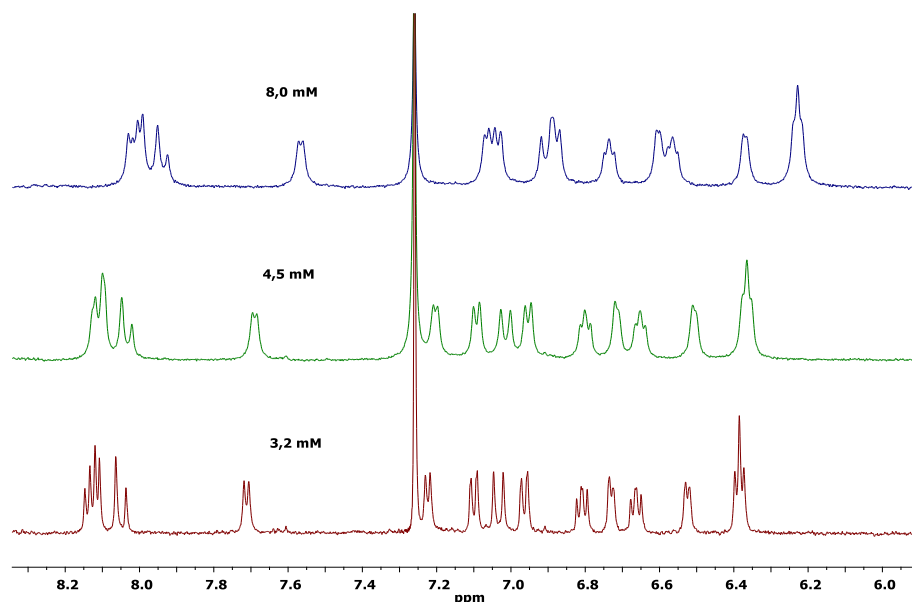


Figura 47. Espectro de ^1H -RMN de **NAI-5T** en CDCl_3 a distintas concentraciones (8.0, 4.5 y 3.2 mM).

El espectro de carbono 13 de los compuestos **NAI-3T** (Figura 48) y **NAI-5T** (Figura 49) muestra cinco señales entre 163.6 y 144.3 ppm, correspondientes a los tres grupos carbonilo, al grupo imina y a uno de los carbonos cuaternarios de la posiciones α del anillo de tiofeno central, cuya señal aparece muy desapantallada. Entre 142 y 109 ppm se observan los carbonos del esqueleto de naftaleno y tiofeno. Por último, a desplazamientos bajos, de 45 ppm a 14 ppm, se observan las señales de la cadena alquílica, destacando las señales a 44 y 36 ppm, pertenecientes al metileno unido al nitrógeno imídico y al carbono puente de la cadena alquílica, respectivamente.

Los espectros FTIR de ambos compuestos muestran las bandas características de los grupos carbonilo de las imidas en torno a 1720 y 1690 cm^{-1} . Además, también es visible la banda del grupo imina a 1654 cm^{-1} . Finalmente, en la zona entre 1600 y 1450 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ del esqueleto aromático.

Por último, la espectrometría de masas, realizada mediante la técnica MALDI-TOF de alta resolución, confirmó la estructura y la pureza de los compuestos, observándose el ión $[\text{M}+\text{H}]^+$ a $(m/z) = 734.2543$ para **NAI-3T** (Teórico: 734.2539), y a $(m/z) = 898.2296$ para **NAI-5T** (Teórico: 898.2294).

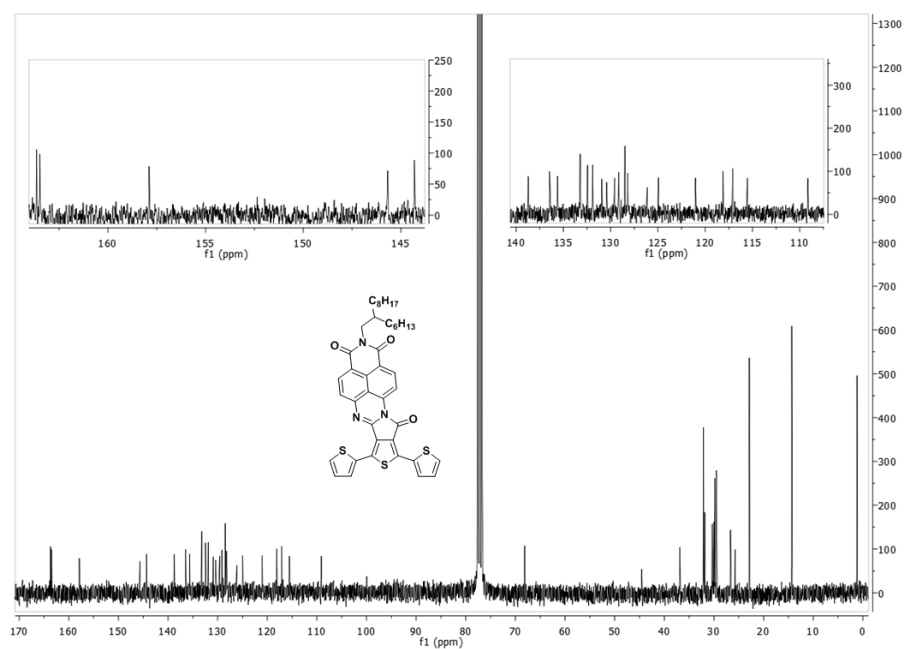


Figura 48. Espectro de ^{13}C -RMN de NAI-3T en CDCl_3 .

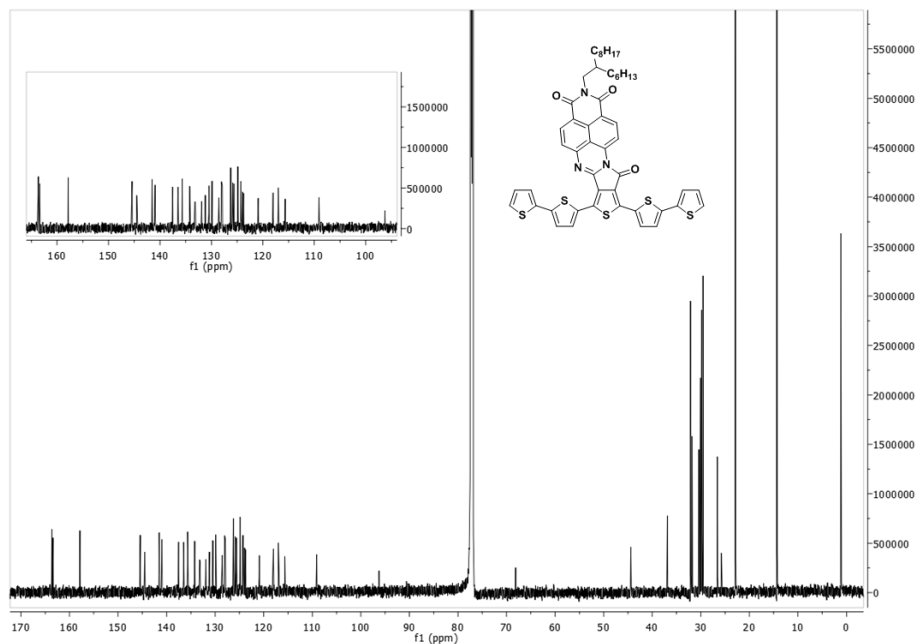
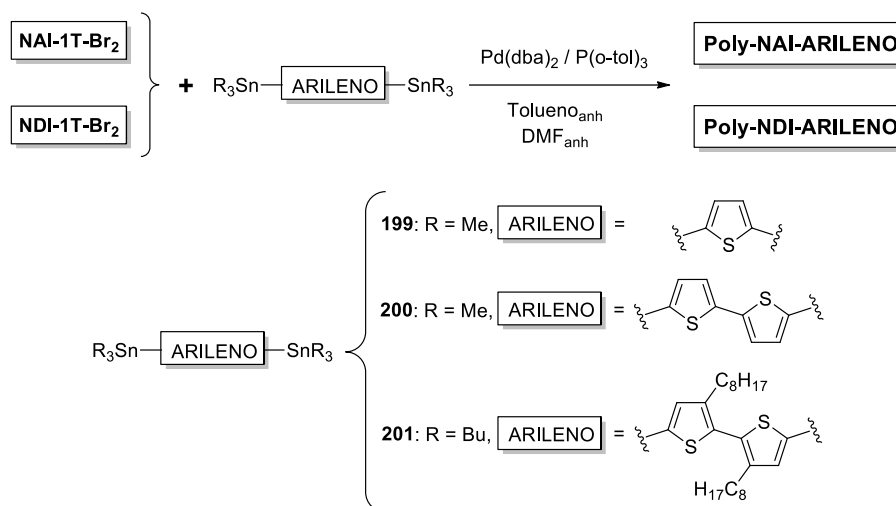


Figura 49. Espectro de ^{13}C -RMN de NAI-5T en CDCl_3 .

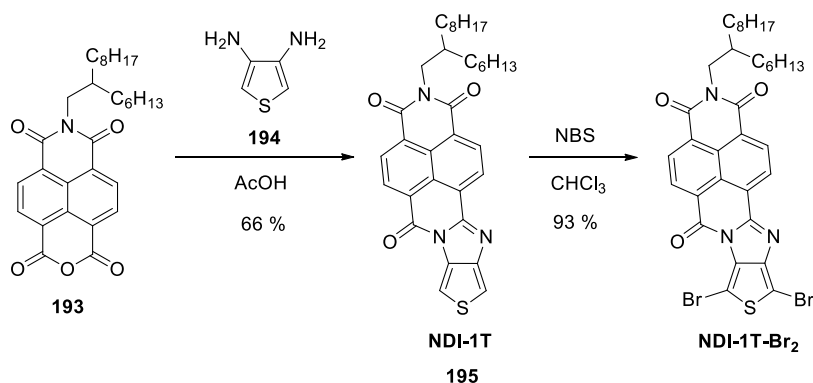
I.4.1.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.

La estrategia sintética seguida para la obtención de los copolímeros se resume en el Esquema 58.



La reacción de polimerización de Stille entre los derivados dibromados **NAI-1T-Br₂** y **NDI-1T-Br₂** con tres estannanos distintos (**199**, **200** y **201**) condujo a la obtención de los seis polímeros. La síntesis de **NAI-1T-Br₂** ya fue detallada en el apartado anterior, sin embargo, fue necesario preparar el derivado **NDI-1T-Br₂** para su posterior polimerización.

I.4.1.2.1 Síntesis NDI-1T-Br₂:

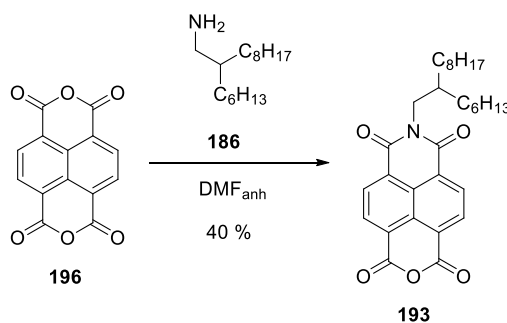


Este compuesto fue sintetizado tal y como se describió previamente en nuestro grupo de investigación para análogos con una cadena alquílica más corta.²⁸⁷ Así, mediante reacción de condensación del 3,4-diaminotifeno (**194**) con el monoanhídrido de la naftalimida (**193**) se obtuvo el compuesto **195**, que fue posteriormente bromado para dar lugar a **NDI-1T-Br₂** (Esquema 59).

En primer lugar, fue necesaria la preparación de los compuestos **193** y **194** cuyas funcionalizaciones son las adecuadas para llevar a cabo la reacción de condensación.

I.4.1.2.1.1 Síntesis de N-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**193**).

La síntesis del compuesto **193** se llevó a cabo según el siguiente esquema sintético.



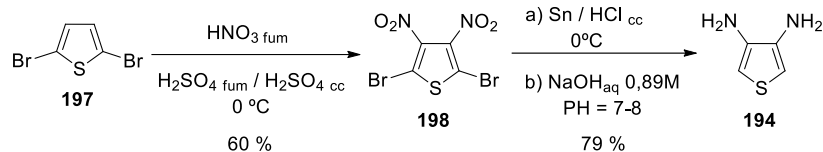
Esquema 60. Síntesis del compuesto **193**.

El compuesto N-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**193**) fue sintetizado mediante reacción del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (**196**) con un equivalente de 2-hexildecil-1-amina (**186**), en *N,N*-dimetilformamida anhidra bajo atmósfera de argón.^{299a,302} Junto con el compuesto **193** también se obtuvo la correspondiente diimida como producto principal, que fue prácticamente eliminada de la mezcla de reacción por precipitación en *N,N*-dimetilformamida y después en acetona a baja temperatura. Esto permitió una fácil purificación final del producto mediante cromatografía en columna, proporcionando un rendimiento del 40 %.

I.4.1.2.1.2 Síntesis de 3,4-diaminotiofeno (**194**).

El esquema utilizado para la síntesis de este compuesto se muestra a continuación.

³⁰² R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, D. Gosztola. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5563-5567.

Esquema 61. Síntesis del compuesto **194**.

La nitración del reactivo comercial 2,5-dibromotiofeno (**197**) con una mezcla de ácido sulfúrico fumante y ácido nítrico fumante en ácido sulfúrico concentrado, condujo a la formación del 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**198**) con un rendimiento del 60 %.³⁰³ A continuación, el tratamiento del 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**198**) con estaño en ácido clorhídrico concentrado permitió reducir los grupos nitro- a amino- y eliminar los grupos bromo de las posiciones alfa del tiofeno, dando lugar a la sal de la diamina, que posteriormente se libera en medio básico acuoso proporcionando el 3,4-diaminotiofeno (**194**)³⁰⁴ con un rendimiento del 79 % y un rendimiento total para la ruta sintética del 47 %. El producto obtenido se oxida rápidamente al aire, por lo que se prepara y se utiliza "in situ" en la síntesis posterior del compuesto **195**.

I.4.1.2.1.3 Síntesis de NDI-1T-Br₂.

Finalmente, el acoplamiento de **193** con el *o*-diaminoderivado **194** en ácido acético condujo a la obtención del compuesto **NDI-1T** (**195**). La purificación del producto se llevo a cabo mediante cromatografía en columna, proporcionando un rendimiento del 66 % (Esquema 59).

El mecanismo de la reacción transcurre al igual que para el compuesto **NAI-1T-Br₂**, a través de la formación, en primer lugar, de la correspondiente imida cíclica, seguido de la condensación del grupo amino libre y el grupo carbonilo para cerrar el segundo ciclo mediante un enlace imina.

A continuación se llevó a cabo la funcionalización adecuada del compuesto **195** para su posterior polimerización, lo que supuso la bromación de las posiciones α del anillo de tiofeno por tratamiento con 2.5 equivalentes de *N*-bromosuccinimida (NBS) en ausencia de luz.²⁸⁷ La reacción dio lugar casi exclusivamente al producto **NDI-1T-Br₂** con un rendimiento del 93 %, con trazas de producto monobromado que pudo ser separado fácilmente mediante cromatografía en columna (Esquema 59).

³⁰³ D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9073-9076.

³⁰⁴ L. Wen, J. P. Nietfeld, C. M. Amb, S. C. Rasmussen. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8529-8536.

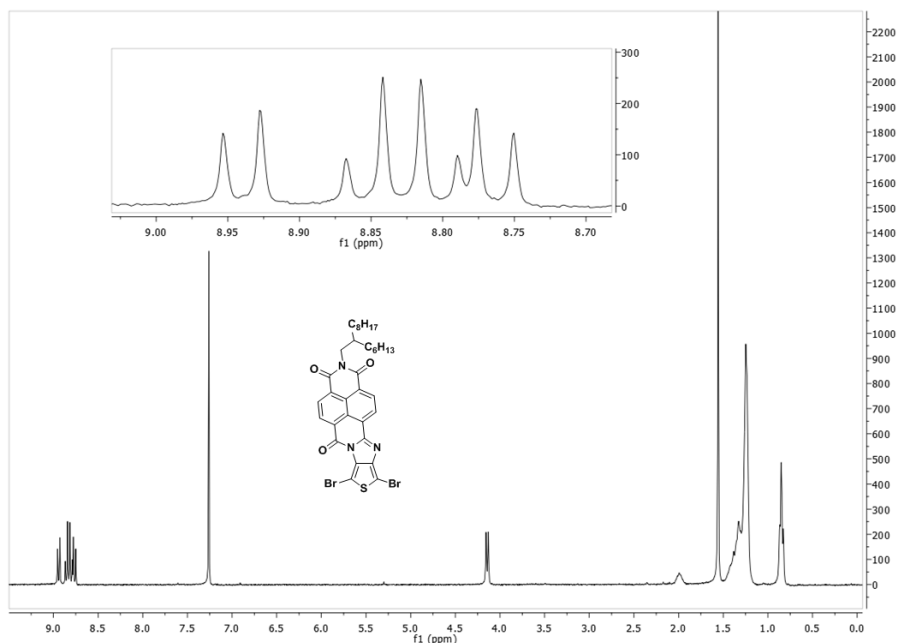


Figura 50. Espectro de ^1H -RMN de **NDI-1T-Br₂** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de protón del compuesto **NDI-1T-Br₂** muestra en la zona entre 9.0 ppm y 8.7 ppm dos sistemas de espines AB interpenetrados que integran por dos protones cada uno, y que se corresponden con los protones aromáticos del anillo de naftaleno (Figura 50).

A 4.1 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones del metileno de la cadena alquílica unido al nitrógeno imídico. A continuación, en la zona entre 2.1 y 0.8 ppm, se observan el resto de las señales de la cadena alquílica, destacando el multiplete del carbono puente entre 2.1 y 1.9 ppm.

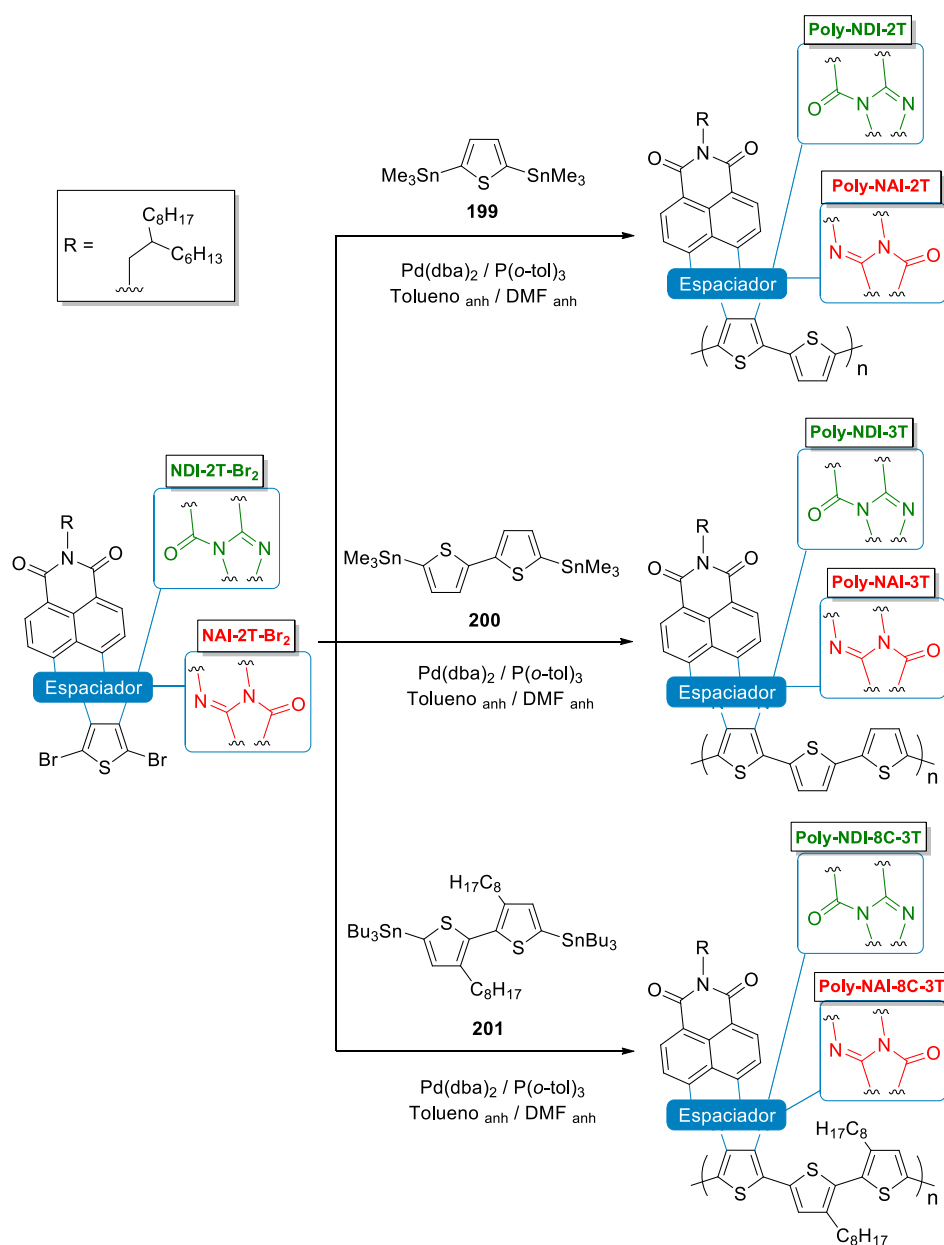
Debido a la baja o nula solubilidad del compuesto en los disolventes orgánicos habituales, no fue posible realizar el espectro de RMN de carbono 13.

El espectro FTIR muestra la banda característica del grupo carbonilo de la imida a 1706 cm^{-1} , así como la banda del grupo imina a 1662 cm^{-1} . En la zona entre 1600 y 1450 cm^{-1} se observan varias bandas correspondientes a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ del esqueleto aromático.

Finalmente, la espectrometría de masas, realizada mediante la técnica MALDI-TOF de alta resolución, confirmó la estructura y la pureza del compuesto, observándose el ión $[\text{M}+\text{H}]^+$ a $(m/z) = 726.1014$.

I.4.1.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.

La síntesis de los copolímeros dador-aceptor fue llevada a cabo mediante reacción de acoplamiento de Stille de los derivados dibromados **NAI-1T-Br₂** y **NDI-1T-Br₂** con los estannanos **199**, **200** y **201** (Esquema 62).³⁰⁵



Esquema 62. Síntesis de los copolímeros dador-aceptor.

³⁰⁵ H. Li, F. Sunjoo Kim, G. Ren, S. A. Jenekhe. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14920-14923.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, en presencia del catalizador de paladio (II), *orto*-tolilfosfina y una mezcla de tolueno y *N,N*-dimetilformamida, anhidros y desoxigenados. Al final de la reacción, se llevaron a cabo las reacciones de terminación de las cadenas, añadiendo primero 2-tributilestanniltiofeno y una pequeña cantidad de catalizador y fosfina, con el fin de desactivar los extremos bromados de las cadenas poliméricas. El proceso se repitió para los extremos estannilados de las cadenas utilizando bromobenceno.

Los copolímeros fueron precipitados por adición del crudo de reacción sobre una mezcla metanol/ácido clorhídrico 20:1, y purificados mediante extracciones sucesivas en Soxhlet con metanol, acetona y hexano, para eliminar monómeros, oligómeros y cadenas poliméricas de menor tamaño. De este modo, se obtuvieron los copolímeros con rendimientos entre el 48 y el 97 %.

El mecanismo de la reacción de polimerización transcurre a través de sucesivos ciclos catalíticos de Stille hasta la consumición total de los monómeros (Figura 44).³⁰¹

Todos los copolímeros fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales además de los correspondientes análisis termogravimétricos (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC). No fue posible aplicar esta última técnica a los copolímeros **poly-NAI-3T** y **poly-NDI-3T** debido a su elevada insolubilidad en los disolventes orgánicos de uso común. En contraste, los copolímeros **poly-NAI-8C-3T** y **poly-NDI-8C-3T** eran solubles en disolventes como tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo. **Poly-NAI-2T** y **poly-NDI-2T** solo eran parcialmente solubles en estos mismos disolventes.

Los espectros de RMN de protón de los copolímeros **Poly-NAI-2T**, **Poly-NDI-2T**, **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** muestran señales muy similares. En la zona de campo bajo entre 9.4 y 6.6 ppm, se observan tres señales anchas que integran por seis protones, pertenecientes a los protones aromáticos de los anillos de naftaleno y tiofeno. A menor desplazamiento químico, en torno a 4.2 ppm aparece un multiplete o singlete ancho correspondiente al metileno de la cadena alquílica directamente unida al nitrógeno imídico.

Los espectros de los copolímeros **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** presentan un multiplete adicional entre 3.3 y 2.3 ppm que integra por cuatro protones, el cual se asigna a los metilenos de las cadenas octilo directamente unidos a los anillos de tiofeno.

Finalmente, en la zona entre 2.1 y 0.4 ppm, se observan el resto de las señales de ambas cadenas alquílicas. Entre ellas se encuentran el multiplete entre 2.2 y 1.8 ppm, correspondiente al protón del carbono puente, seguido de los multipletes de los grupos metileno y metilos terminales. A modo de ejemplo, en la Figuras 51 se muestra el espectro de ¹H-RMN de **Poly-NDI-8C-3T**.

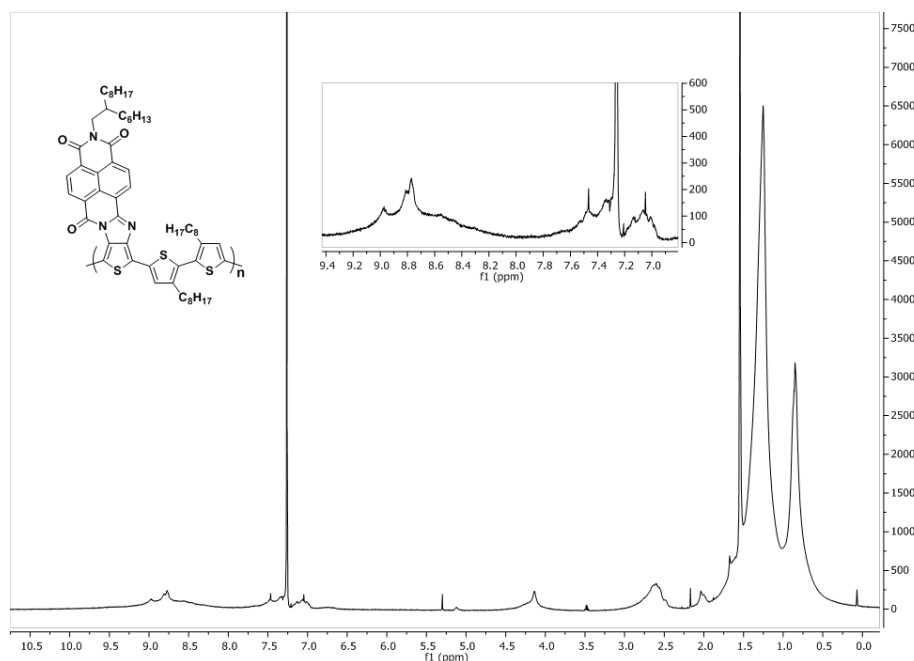


Figura 51. Espectro de ^1H -RMN de **Poly-NDI-8C-3T** en CDCl_3 .

Debido a su baja o nula solubilidad en los disolventes orgánicos habituales, no fue posible realizar la caracterización y el estudio adecuado de los copolímeros **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** para su comparación con el resto de copolímeros y moléculas sintetizados. A su vez, tampoco se pudieron realizar los espectros de RMN de carbono 13 en sólido de todos los copolímeros debido a las bajas cantidades de muestra obtenidas.

El estudio estructural mediante espectroscopia infrarroja refleja las bandas características de los grupos carbonilo de las imidas entre 1706 y 1693 cm^{-1} , así como la banda del enlace imina entre 1667 y 1653 cm^{-1} para todos los copolímeros. En la zona entre 1600 y 1450 cm^{-1} se observan varias bandas correspondientes a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ del esqueleto aromático.

Polímero	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$PD = M_w / M_n$
Poly NDI-2T	43800	199900	4.6
Poly NAI-2T	85700	322500	3.8
Poly NDI-8C-3T	7900	21300	2.7
Poly NAI-8C-3T	15700	63200	4.0

Tabla 6. M_n : peso molecular promedio en número; M_w : peso molecular promedio en peso; M_w / M_n : índice de polidispersidad. Valores determinados mediante GPC con tetrahidrofurano como eluyente a temperatura ambiente, utilizando calibración frente a poliestireno como patrón.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) permitió determinar el peso molecular promedio en peso (M_w), en número (M_n) y las polidispersidades de los copolímeros solubles (Tabla 6). Para cada pareja de copolímeros, se observa que los derivados de **NAI** (tipo **I**) son más largos que los **NDI** (tipo **II**). Además, para ambas familias se observa que los copolímeros con cadenas laterales en las unidades de tiofeno son más cortos (Tabla 6).

El análisis termogravimétrico muestra temperaturas de descomposición comprendidas entre 445 y 308 °C para una pérdida de peso del 8 % (Figura 52), lo cual verifica la alta estabilidad térmica de los copolímeros (Tabla 7).

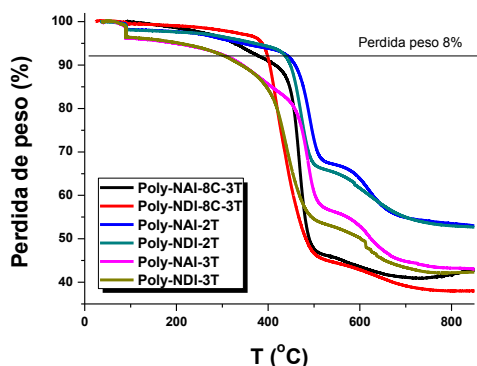


Figura 52. Termogramas de los copolímeros.

Polímero	T _d (°C)	Perdida 1 (% peso)	Perdida 2 (% peso)	Perdida 3 (% peso)	% peso perdido (850 °C)
Poly-NAI-8C-3T	377	7.4	48.7	4.9	61.0
Poly-NDI-8C-3T	398	2.3	53.2	6.5	62.0
Poly-NAI-2T	445	5.2	27.9	12.9	46.0
Poly-NDI-2T	441	2.3	32.0	12.9	47.2
Poly-NAI-3T	308	5.5	38.3	13.1	56.9
Poly-NDI-3T	308	4.4	42.7	10.7	57.8

Tabla 7. T_d: Temperatura de comienzo de la descomposición del polímero para una pérdida de peso del 8%. Calentamiento desde 40 °C a 90 °C. Isotherma a 90 °C durante 30 min. Calentamiento de 90 °C a 850 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

La primera etapa de descomposición se encuentra en el intervalo de 40 a 120 °C con pérdidas de peso de entre el 2.3 y 7.4 % y, se asocia a la pérdida de agua y disolventes que quedan atrapados en la estructura de los polímeros, lo cual confirma las desviaciones en los resultados de los microanálisis (ver apartado experimental). Después, se observa una segunda etapa el intervalo de 200 a 500 °C con pérdidas de peso entre 27.9 y 53.2 %, y una tercera pérdida entre 500 a 750 °C con pérdidas de peso entre 4.9 y 13.1

%. Estas dos últimas pérdidas se asocian a la escisión de moléculas o fragmentos más pesados del esqueleto carbonado del polímero. Todos los termogramas siguen trayectorias de descomposición muy parecidas, observando similitudes entre las mismas para las parejas **Poly-NAI-3T/Poly-NDI-3T**, **Poly-NAI-8C-3T/Poly-NDI-8C-3T** y **Poly-NAI-2T/Poly-NDI-2T**, siendo esta última pareja la más estable térmicamente (Figura 52).

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de **NAI-3T** y **NAI-5T** en el rango de temperaturas de 35 a 350 °C, mostraron una transición endotérmica debida a la fusión de los sólidos a una temperatura de 232.5 °C para **NAI-3T** y 212.1 °C para **NAI-5T** en el calentamiento. En ambos casos también se observa una transición exotérmica debida a la cristalización del líquido en el enfriamiento. En ambos casos, los puntos de fusión se ajustan bien a los obtenidos en el aparato de fusión electrotérmica (P.f. (**NAI-3T**) = 227.9 – 229.7 °C; P.f. (**NAI-5T**) = 209.5 – 211.4 °C). A modo de ejemplo, en la Figura 53 se muestra el análisis DSC de **NAI-3T**.

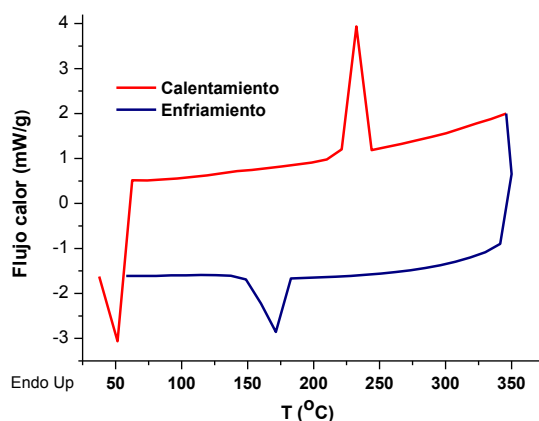


Figura 53. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperaturas de 35 a 350 °C de **NAI-3T**.

Por otro lado, los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperaturas de 25 a 400 °C no mostraron transiciones térmicas para ninguno de los copolímeros, excepto para **Poly-NDI-8C-3T**, el cual muestra la degradación endotérmica del polímero a partir de 377 °C. La ausencia de transiciones térmicas para el resto de copolímeros sugiere que las temperaturas de degradación son superiores a 400 °C, lo cual concuerda con lo observado en los análisis termogravimétricos. A modo de ejemplo, en la Figura 54 se representa la DSC de **Poly-NDI-8C-3T** y **Poly-NAI-2T**.

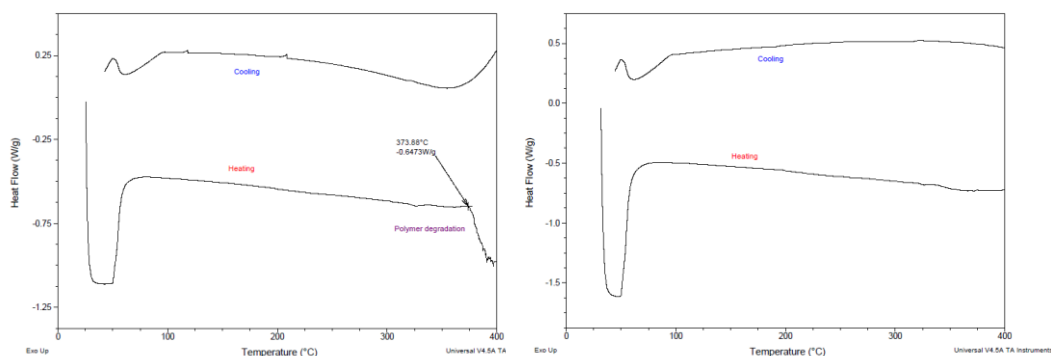


Figura 54. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperaturas de 25 a 400 °C de los copolímeros **Poly-NDI-8C-3T** (izquierda) y **Poly-NAI-2T** (derecha).

I.4.1.3 Optimización de la geometría mediante DFT.

La geometría molecular de las unidades repetitivas y de las unidades diméricas y tetraméricas modelo de los copolímeros, así como de los semiconductores moleculares, fue optimizada mediante métodos DFT usando el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G**. A su vez también fueron modelizadas las topologías de los orbitales moleculares frontera de cada una de estas configuraciones y calculadas sus energías teóricas. En el caso de los sistemas moleculares, sus resultados fueron comparados con los semiconductores **NDI-3T** y **NDI-5T**, recogidos en publicaciones anteriores.^{262,287}

Los resultados para los monómeros se recogen en la Figura 55 y en la Tabla 8.

Compuesto	Angulo diedro 1 (°)	Angulo diedro 2 (°)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
NAI-3T	0.09	-	-5.57	-2.73	2.84
NAI-5T	0.9	10.90	-5.31	-2.74	2.57
Poly-NAI-2T	0.43	-	-5.71	-2.78	2.93
Poly-NAI-3T	1.00	10.40	-5.58	-2.81	2.77
Poly-NAI-8C-3T	1.61	48.25	-5.60	-2.74	2.85
NDI-3T	52	-	-5.30	-3.33	1.97
NDI-5T	40	16.00	-5.02	-3.35	1.67
Poly-NDI-2T	0.15	-	-5.47	-3.39	2.08
Poly-NDI-3T	1.03	23.05	-5.19	-3.40	1.80
Poly-NDI-8C-3T	0.32	55.09	-5.29	-3.37	1.92

Tabla 8. Valores de los ángulos diedros, HOMO, LUMO y Gap de las unidades repetitivas calculados mediante DFT para los compuestos indicados (B3LYP/6-31G**).

Compuesto	Vista frontal	Vista lateral	HOMO	LUMO
NAI-3T				
NAI-5T				
Poly-NAI-2T				
Poly-NAI-3T				
Poly-NAI-8C-3T				
Poly-NDI-2T				
Poly-NDI-3T				
Poly-NDI-8C-3T				

Figura 55. Geometría molecular optimizada y topología de los orbitales frontera de los sistemas moleculares **NAI-3T**, **NAI-5T** y las unidades repetitivas de los polímeros calculadas mediante DFT (B3LYP/6-31G**).

Los cálculos realizados indican que las unidades repetitivas de la serie **NAI** muestran un esqueleto plano sin interacciones estéricas significativas. Al comparar éstos con las unidades repetitivas de los derivados poliméricos de la serie **NDI** no se observan grandes diferencias cuando se consideran exclusivamente los anillos de tiofeno situados en el lado opuesto al grupo carbonilo de la naftalimida, no existiendo entonces impedimento estérico y siendo también moléculas planas. Sin embargo, si se comparan con los derivados moleculares **NDI-3T** y **NDI-5T** previamente publicados³⁰⁶ se pueden observar grandes diferencias (Figura 56). La estructura de **NDI-3T** tiene un ángulo diedro de 52° entre los planos de tiofeno, debido a la repulsión entre el grupo carbonilo del núcleo de arileno y el átomo de azufre del anillo de tiofeno vecino, lo que perturba significativamente la conjugación π . Sin embargo, el mismo ángulo diedro (ángulo diedro 1) para la estructura de los derivados **NAI** es menor de 1.7°, lo que hace que tengan una estructura básicamente plana. Una notable planarización de la cadena de oligotiofeno también se encuentra para **NAI-5T** con respecto a **NDI-5T** (0.9° frente a 40° para el ángulo diedro 1).

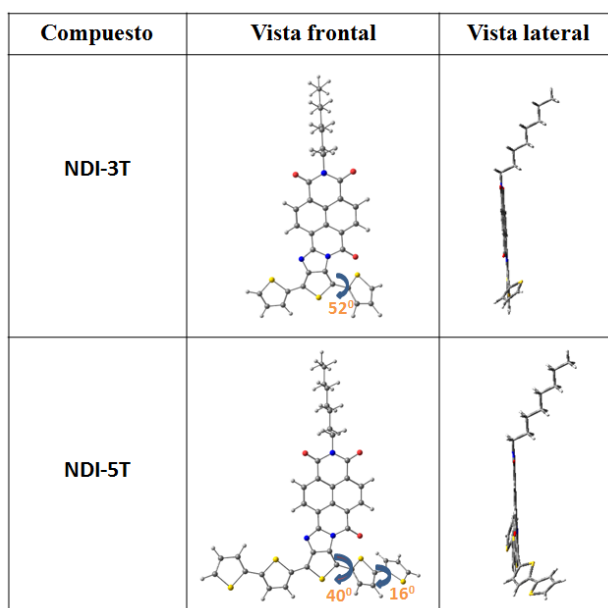


Figura 56. Optimización de la geometría mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G**) para los semiconductores moleculares indicados.³⁰⁶

Cabe destacar que las geometrías de los polímeros **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** muestran una mayor distorsión del esqueleto polimérico que sus análogos **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** sin cadenas alquílicas en las unidades de tiofeno. Estos

³⁰⁶ R. Ponce Ortiz, H. Herrera, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 12458-12467.

resultados están de acuerdo con lo observado en la caracterización fotofísica y electroquímica que se verá a continuación.

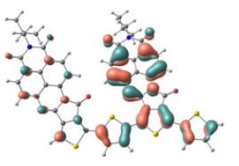
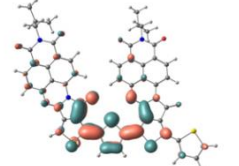
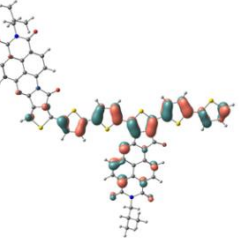
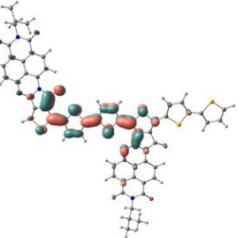
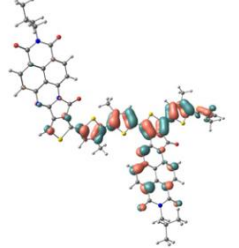
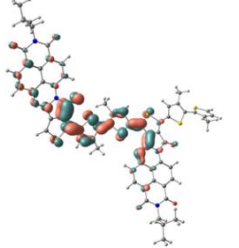
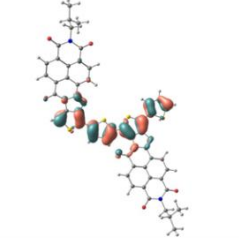
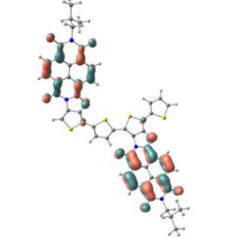
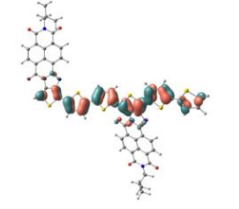
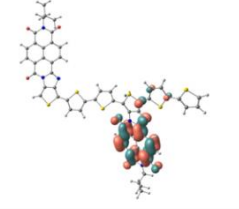
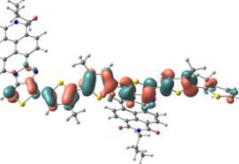
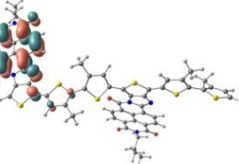
Compuesto	HOMO	LUMO
Poly-NAI-2T		
Poly-NAI-3T		
Poly-NAI-8C-3T		
Poly-NDI-2T		
Poly-NDI-3T		
Poly-NDI-8C-3T		

Figura 57. Topología de los orbitales moleculares frontera de las unidades diméricas modelo calculada mediante DFT para los compuestos indicados (B3LYP/6-31G**).

La topología de los orbitales moleculares frontera de las unidades repetitivas (Figura 55) y de las unidades diméricas modelo de los polímeros (Figura 57 y Tabla 9) muestra que, al igual que ocurría para los derivados **NDI-3T** y **NDI-5T** (Figura 58),³⁰⁶ en los derivados poliméricos de la serie **NDI** el HOMO está localizado principalmente en el fragmento de politiofeno, mientras que el LUMO se encuentra localizado en la unidad de naftaleno, lo que implica que la transición HOMO-LUMO tiene un carácter de transferencia de carga. Por el contrario, el HOMO de los derivados de **NAI** no se localiza exclusivamente en el fragmento de oligo-/politiofeno, sino que se extiende sobre prácticamente todo el esqueleto molecular o polimérico. De forma similar, el orbital LUMO se localiza tanto en el fragmento de naftalimida como en el de oligo-/politiofeno, aunque con una contribución ligeramente menor en este último. Por tanto, la transición HOMO-LUMO no implica un carácter claro de transferencia de carga.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
Poly-NAI-2T	-5.61	-3.19	2.41
Poly-NAI-3T	-5.43	-3.14	2.29
Poly-NAI-8C-3T	-5.43	-3.00	2.43
Poly-NDI-2T	-5.10	-3.42	1.67
Poly-NDI-3T	-4.97	-3.41	1.56
Poly-NDI-8C-3T	-5.08	-3.38	1.70

Tabla 9. Valores de energía del HOMO, LUMO y Gap de de las unidades diméricas modelo calculados mediante DFT para los compuestos indicados (B3LYP/6-31G**).

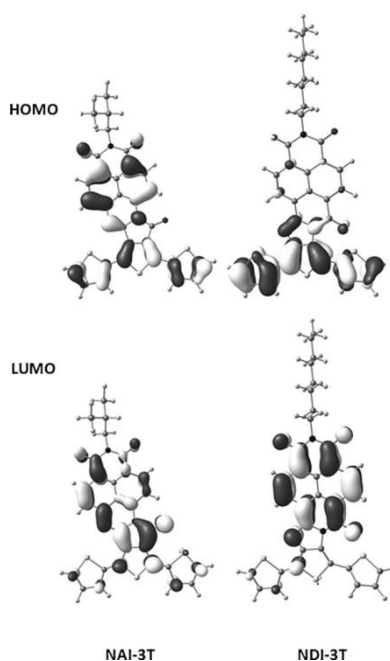


Figura 58. Topologías orbitales calculadas mediante DFT para los semiconductores moleculares indicados (B3LYP/6-31G**): Arriba) HOMO; Abajo) LUMO.

Por otro lado, la optimización de la geometría de las unidades tetraméricas modelo de los polímeros muestra la notable diferencia en la planaridad entre la serie **NAI** y **NDI**, ya que en esta última para estos tetrámeros se tienen en cuenta los anillos de tiofeno a ambos lados de la unidad de naftalimida, poniendo entonces de manifiesto el impedimento estérico carbonilo-azufre (Figura 59 y Tabla 10).

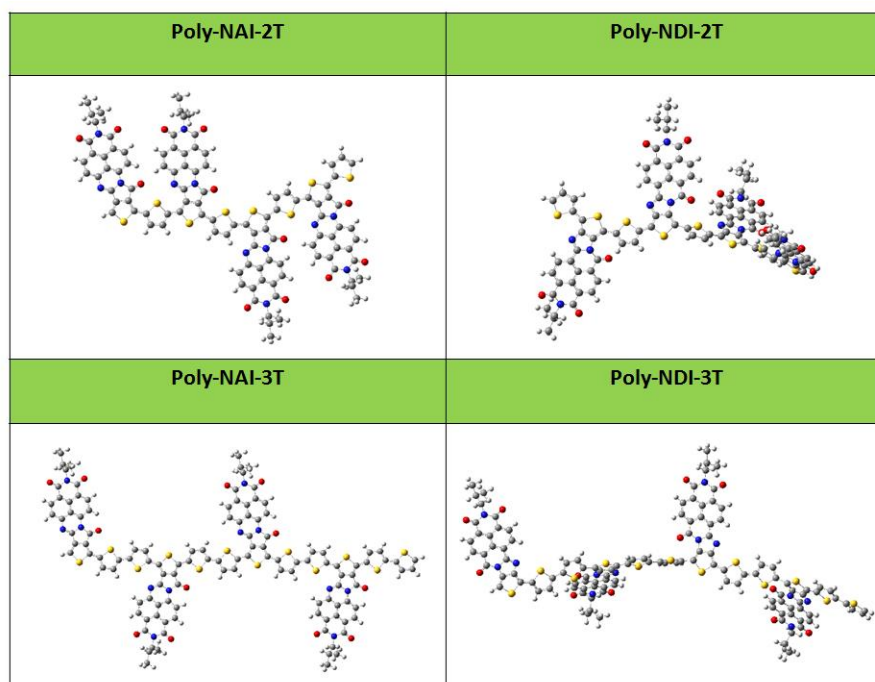


Figura 59. Topología de los orbitales frontera de las unidades tetraméricas modelo calculada mediante DFT para los compuestos indicados (B3LYP/6-31G**).

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
Poly-NAI-2T	-5.57	-3.52	2.06
Poly-NAI-3T	-5.38	-3.32	2.06
Poly-NAI-8C-3T	-5.38	-3.10	2.28
Poly-NDI-2T	-4.94	-3.46	1.62
Poly-NDI-3T	-4.87	-3.44	1.43
Poly-NDI-8C-3T	-5.00	-3.38	1.62

Tabla 10. Valores de energía del HOMO, LUMO y Gap de las unidades tetraméricas modelo calculados mediante DFT para los compuestos indicados (B3LYP/6-31G**).

Con el fin de justificar la presencia o no de la transferencia de carga intramolecular fueron calculados los momentos dipolares de los sistemas moleculares **NAI** y **NDI**, ya que los procesos de TCI están asociados a cambios en el momento dipolar ($\Delta\mu$) entre el

estado fundamental y el excitado.³⁰⁷ Para **NAI-3T** y **NAI-5T**, los momentos dipolares del estado fundamental fueron de 8.82 y 7.97 D, respectivamente (debye; $1\text{D} \approx 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$). Curiosamente, estos valores son aproximadamente 4.5 veces más altos que los estimados para los sistemas **NDI**.

A continuación, los momentos dipolares del estado excitado fueron calculados utilizando la densidad RhoCI. A partir de los datos obtenidos fue posible estimar teóricamente los cambios que se producen en el momento dipolar para los derivados de tertiofeno **NAI-3T** y **NDI-3T**, al pasar del estado fundamental S_0 al primer estado excitado S_1 . Mientras que para **NAI-3T** el momento dipolar disminuyó en 3 D, en el caso de **NDI-3T** la transición S_0 - S_1 implicó un aumento en el momento dipolar de más de 26 D, lo cual está relacionado con el carácter de transferencia de carga de dicha transición.

Además, debido a los altos momentos dipolares moleculares del estado fundamental, es también de esperar que los nuevos enlaces **NAI** se empaqueten en una forma cara a cara antiparalela parcialmente deslizada, con fuertes interacciones intermoleculares en el estado sólido.^{287,140} Para los derivados **NDI** (Figura 59), con el HOMO situado exclusivamente en el fragmento de oligotiofeno, se demostró que ese empaquetamiento antiparalelo disminuye el solapamiento intermolecular entre HOMOs vecinos.²⁸⁷ Por el contrario, para los sistemas **NAI**, tanto la estructura plana predicha como la deslocalización de los orbitales moleculares sobre básicamente todo el esqueleto conjugado, pueden facilitar el solapamiento de orbitales HOMO-HOMO y LUMO-LUMO entre moléculas vecinas, incluso para el empaquetamiento antiparalelo, lo cual debería tener un efecto sobre las propiedades eléctricas en los transistores de efecto de campo.

Las energías de reorganización interna (λ), otro parámetro relacionado con el transporte de carga, también fueron calculadas para los sistemas moleculares **NAI** mediante procedimientos previamente descritos (Tabla 11).^{308,309} Se observan cambios sustanciales en las energías de reorganización de huecos (λ_h) de los semiconductores **NAI**, con valores de 0.17 y 0.20 eV, aproximadamente la mitad de los predichos para los sistemas **NDI**. Las bajas energías de reorganización son una buena indicación de un transporte de carga eficiente, por tanto, esto puede facilitar el transporte de huecos. Esta disminución de las energías de reorganización de huecos para los derivados **NAI** es de suponer por dos razones: 1) el esqueleto conjugado es básicamente plano y, por tanto, se esperan ligeros cambios en el esqueleto entre especies neutrales y cargadas; 2) considerando que el HOMO no se localiza sólo en la cadena de oligotiofeno, sino repartido por todo el esqueleto, la acomodación de la carga adicional debe ser más fácil.

³⁰⁷ A. Sastre, M. A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenaut, J. Zyss, I. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 9773-9777.

³⁰⁸ M. Malagoli, J. L. Brédas. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 327, 13-17.

³⁰⁹ M. C. Ruiz Delgado, E.-G. Kim, D. A. da Silve Filho, J.-L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3375-3387.

En el caso de las energías de reorganización de electrones (λ_e), los valores son similares para las dos familias de moléculas, lo cual está de acuerdo con las similares relajaciones geométricas tras la reducción localizadas principalmente sobre la unidad de naftalimida en ambos sistemas.

Semiconductor	λ_h (catión radical) (eV)	λ_e (anión radical) (eV)
NAI-3T	0.17	0.31
NAI-5T	0.20	0.31
NDI-3T	0.43	0.30
NDI-5T	0.41	0.30

Tabla 11. Energías de reorganización calculadas mediante DFT (B3LYP/6-31G**) de las moléculas estudiadas.

I.4.1.4 Espectroscopia UV-vis y fluorescencia.

Con el fin de comparar las propiedades ópticas con sus análogos **NDI-3T** y **NDI-5T** descritos en la bibliografía,^{262,287} los espectros de absorción UV-vis de los nuevos semiconductores moleculares y poliméricos sintetizados fueron registrados en disoluciones de diclorometano, sin embargo, debido a la alta insolubilidad de **Poly-NAI-2T**, **Poly-NDI-2T**, **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** en dicho disolvente, se optó por realizar también la caracterización óptica de todos los compuestos sintetizados en tetrahidrofurano (Figura 63, 64 y Tabla 13), el cual si permitía la solubilización de todos ellos.

Los espectros UV-vis de **NAI-3T**, **NDI-3T**, **NAI-5T**, **NDI-5T**, **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** en diclorometano se muestran en la Figuras 60 y 62. A partir de estos datos se estimó el "bandgap" óptico (E_g^{opt}) (banda prohibida) de estos compuestos considerando el inicio de las absorciones de menor energía (λ_{onset}) (Tabla 12) y, aplicando a continuación la siguiente ecuación.²⁶²

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}}$$

E_g^{opt} = Energía del gap óptico (eV).

λ_{onset} = Mayor longitud de onda que marca el comienzo de la absorción (nm).

h = Constante de Planck ($4.1356673310 \times 10^{-15}$ eV·s).

c = Velocidad de la luz ($2.99792458 \times 10^{17}$ nm/s).

Compuesto	Concentración (μM)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
NAI-3T	19.5	538	27000	571	2.17
NDI-3T	-	583	7400	770	1.61
NAI-5T	15.0	560	34000	630	1.97
NDI-5T	-	645	10500	880	1.41
Poly-NAI-8C-3T*	2.14	533	430000	809	1.53
Poly-NDI-8C-3T*	3.50	650	76000	914	1.36

Tabla 12. Propiedades fotofísicas de **NAI-3T**, **NDI-3T**, **NAI-5T**, **NDI-5T**, **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** en diclorometano (* La concentración fue calculada empleando el peso molecular promedio en número (M_n)).

Para todos los derivados de **NDI**, tanto en disoluciones en diclorometano como en tetrahidrofurano, la amplia absorción centrada a longitudes de onda superiores a 550 nm se asigna a una excitación debida a una transferencia de carga intramolecular (TCI), la cual ha sido confirmada teóricamente y puede ser descrita como la excitación de un electrón entre los niveles HOMO y LUMO, que consiste en el desplazamiento de densidad electrónica desde el HOMO, localizado principalmente en el fragmento de oligo-/politiofeno, hasta el LUMO, localizado en la unidad de naftaleno (Figura 55 y Figura 57 del apartado de cálculos DFT).²⁶² Por el contrario, los derivados de **NAI** no muestran esta excitación de transferencia de carga intramolecular, ya que el HOMO de estos derivados no se localiza exclusivamente en el fragmento de oligo-/politiofeno, sino que se extiende sobre prácticamente todo el esqueleto molecular. De forma similar, el orbital LUMO se localiza tanto en el fragmento de naftalimida como en el de oligo-/politiofeno, aunque con una contribución ligeramente menor en este último (Figura 55 y Figura 57 del apartado de cálculos DFT). Por tanto, la transición HOMO-LUMO no implica un carácter claro de transferencia de carga para los derivados de **NAI**.

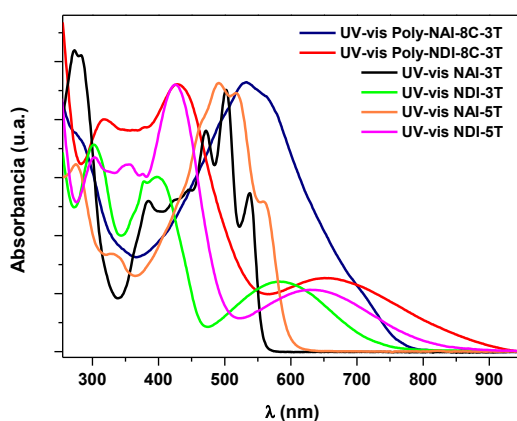


Figura 60. Espectros UV-vis de **NAI-3T** (color negro), el **NDI-3T** (rojo verde), **NAI-5T** (color naranja), el **NDI-5T** (color rosa), **Poly-NAI-8C-3T** (color azul) y **Poly-NDI-8C-3T** (color rojo) obtenidos a partir de disoluciones en diclorometano.

Las absorciones más desplazadas al rojo de los sistemas monodispersos **NAI-3T** y **NAI-5T** muestran la estructura vibrónica característica de derivados de naftalimida, la cual se pierde para los sistemas poliméricos derivados de **NAI** (Figuras 60 y 62), observándose un ensanchamiento de las bandas del espectro de absorción, probablemente como consecuencia de su polidispersidad.

En trabajos anteriores encontramos que los derivados **NDI-3T** y **NDI-5T** presentan distorsiones de 50-60° en la planaridad del esqueleto de oligotiofeno, derivadas del impedimento estérico entre el grupo carbonilo del núcleo de arileno y el átomo de azufre del anillo de tiofeno vecino (Figura 61). Estas distorsiones interrumpen la conjugación π que generalmente produce una influencia perjudicial sobre la movilidad de carga de estos sistemas.²⁶²

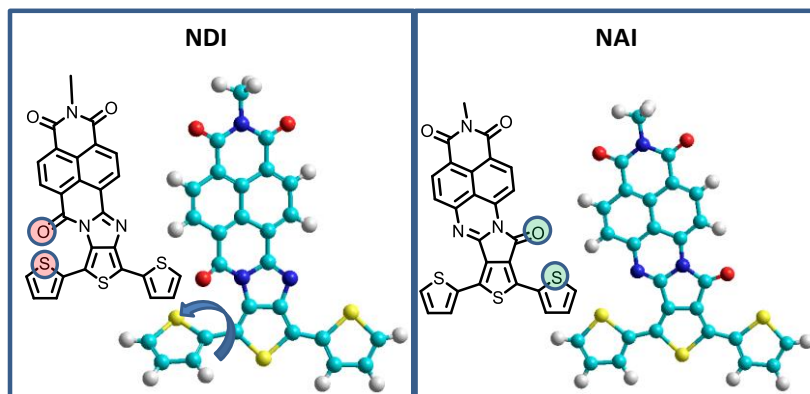


Figura 61. Modelo que ilustra la presencia de interacciones repulsivas azufre-oxígeno en la familia **NDI**, y la falta de interacciones repulsivas en la nueva familia **NAI** donde el patrón de sustitución en el espaciador amidina ha sido invertido.

El desplazamiento batocrómico que se produce en el espectro UV-vis al pasar de **NDI-3T** a **NDI-5T** y finalmente a **Poly-NDI-8C-3T**, se puede explicar atendiendo al incremento de la conjugación al aumentar el número de unidades en el esqueleto de oligo-/politiofeno. Sin embargo, debido a la distorsión del esqueleto, esta conjugación será más efectiva cuando el esqueleto de oligo-/politiofeno crece por el extremo opuesto a dicha distorsión.

En los derivados de **NAI** también se observa un desplazamiento batocrómico al pasar de **NAI-3T** a **NAI-5T** y finalmente a **Poly-NAI-8C-3T** debido al incremento de la longitud de conjugación, al aumentar el número de unidades en el esqueleto de oligo-/politiofeno. Sin embargo, su λ_{\max} muestra un desplazamiento hipsocrómico con respecto a sus análogos **NDI** (Tabla 12 y 13). Esto concuerda con el hecho de que los derivados **NAI** no presentan una banda de transferencia de carga intramolecular, probablemente debido al menor carácter aceptor de la unidad **NAI** frente a la **NDI**, pero también se observa en ellos un desplazamiento hipercrómico, ya que la extensión de la conjugación

es posible por ambos extremos al no existir distorsiones en la planaridad del esqueleto de oligo-/politiofeno (Figura 61), lo cual aumenta la longitud de conjugación efectiva.

En el compuesto **Poly-NDI-8C-3T** se observa un menor desplazamiento al rojo del que cabría esperar para las bandas del espectro UV-vis debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ características del esqueleto de politiofeno. Este hecho podría ser atribuido a las distorsiones del esqueleto de politiofeno producidas por el impedimento estérico del carbonilo antes mencionado, que provoca una ruptura más o menos periódica en la conjugación. Sin embargo, el espectro de absorción de **Poly-NDI-8C-3T** no presenta un desplazamiento batocrómico comparable a su análogo sin cadenas **Poly-NDI-3T** (Figura 63 y 64). Por tanto, es probable que la introducción de cadenas alquílicas en las unidades de tiofeno del esqueleto polimérico produzca aun mayor distorsión de dicho esqueleto, debido al impedimento estérico entre dichas cadenas y los átomos de azufre de los anillos de tiofeno vecinos, incentivando la interrupción en la conjugación.³¹⁰ Este mismo fenómeno también se observa en el espectro de absorción de **Poly-NAI-8C-3T** al compararlo con su análogo sin cadenas **Poly-NAI-3T**. Sin embargo, la diferencia no es tan acusada, ya que en los derivados de **NAI** no existe interrupción de la conjugación por impedimento estérico del grupo carbonilo (Figura 61).

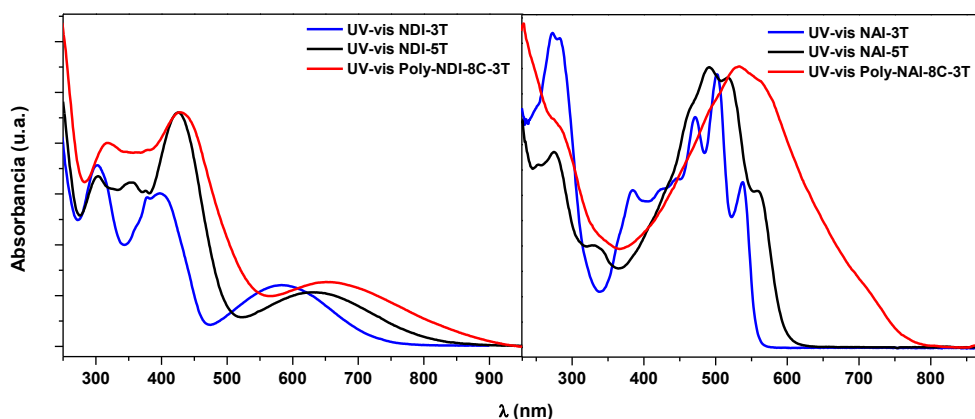


Figura 62. Espectros UV-vis de los derivados **NDI** (izquierda) y los derivados **NAI** (derecha) en diclorometano.

Como ya se mencionó anteriormente, con el fin de poder comparar las propiedades ópticas de todos los compuestos sintetizados, se registraron todos los espectros UV-vis en tetrahydrofurano debido a la insolubilidad de algunos de ellos en diclorometano. A partir de ellos, también fue estimado el "*bandgap*" óptico (E_g^{opt}) empleando la ecuación descrita anteriormente,²⁶² y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13.

³¹⁰ a) R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 93-116. b) É. Naudin, N. E. El Mehdi, C. Soucy, L. Breau, D. Bélanger. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 634-642. c) K. Sugiyasu, Y. Honsho, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* (42), 14754-14756.

Compuesto	Concentración (μM)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
NAI-3T	20.0	534	20000	571	2.17
NDI-3T*	-	583	7400	770	1.61
NAI-5T	18.0	550	29000	617	2.01
NDI-5T*	-	645	10500	880	1.41
Poly-NAI-8C-3T	2.40**	526	390000	802	1.55
Poly-NDI-8C-3T	3.80**	638	61000	907	1.37
Poly-NAI-2T	0.39**	705	1100000	803	1.55
Poly-NDI-2T	1.00**	682	350000	942	1.32
Poly-NAI-3T	0.12 ⁺	699	-	931	1.33
Poly-NDI-3T	0.12 ⁺	739	-	941	1.32

Tabla 13. Propiedades fotofísicas de todos los semiconductores en tetrahidrofurano (*En diclorometano, ** La concentración fue calculada empleando el peso molecular promedio en número (M_n), ⁺ Concentración en mg/mL).

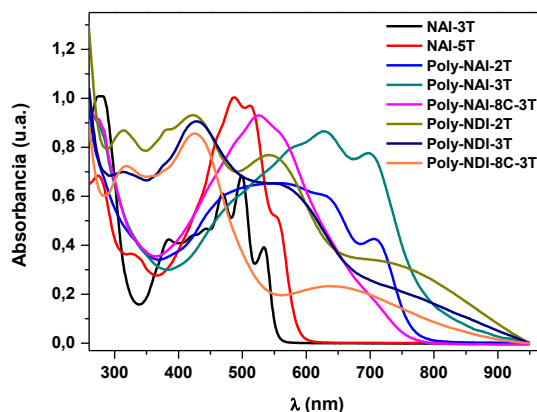


Figura 63. Espectros UV-vis de todos los compuestos sintetizados en tetrahidrofurano.

Al comparar los espectros UV-vis de los compuestos **NAI-3T**, **NAI-5T**, **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** en diclorometano y tetrahidrofurano, no se observan diferencias en la estructura y forma de los espectros, solo un desplazamiento hipsocrómico de entre 4 y 12 nm en todos ellos al aumentar la polaridad del disolvente al cambiar de diclorometano a tetrahidrofurano (solvatocromismo negativo). Por tanto, la discusión de los resultados obtenidos para estos compuestos en diclorometano se ajusta perfectamente para tetrahidrofurano (Figura 63 y 64).

En la comparación de los espectros de absorción en tetrahidrofurano de los sistemas moleculares y poliméricos, se observa un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción, tanto en los derivados de **NDI** como de **NAI**, al pasar de sistemas moleculares a poliméricos por efecto de una conjugación más extendida. Sin embargo, cabe destacar que este desplazamiento es mayor en los derivados de **NAI**, ya que la ausencia de distorsiones en la planaridad del esqueleto lleva a la obtención de cadenas poliméricas largas altamente conjugadas, con un comienzo de la absorción (λ_{onset}) a

valores superiores a 750 nm y un alto coeficiente de extinción molar en todo el rango del espectro de absorción (Figura 63, 64 y Tabla 13).

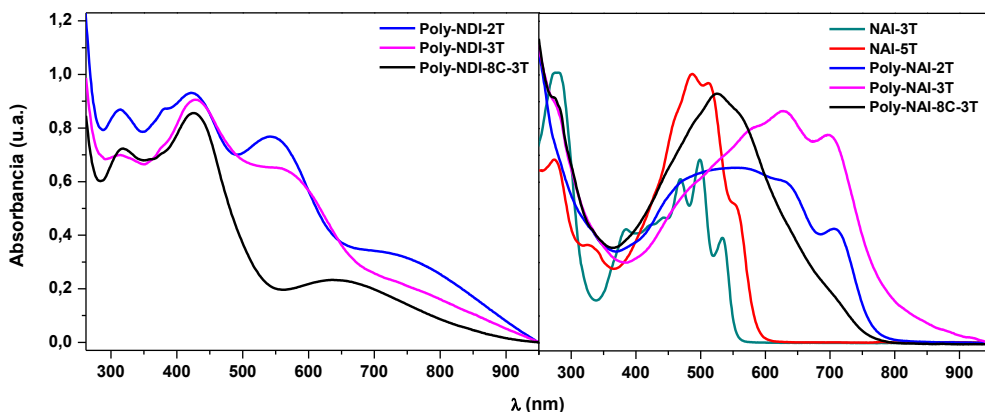


Figura 64. Espectros UV-vis de los derivados **NDI** (izquierda) y los derivados **NAI** (derecha) en tetrahidrofurano.

Por último, los espectros UV-vis en película fina de todos los compuestos sintetizados muestran un desplazamiento batocrómico, así como un ensanchamiento de las bandas respecto a sus correspondientes espectros en disolución. Esto es debido a una mayor planaridad del esqueleto conjugado como consecuencia del mejor empaquetamiento entre las moléculas o cadenas poliméricas así como del mayor efecto de agregación que se produce en el estado sólido.³¹¹ Cabe destacar también la pérdida o atenuación de la estructura vibrónica en el espectro UV-vis en película fina de los compuestos **NAI-3T** y **NAI-5T**. A modo de ejemplo, en la Figura 65 se muestran los espectros UV-vis en disolución y en película fina de algunos de los compuestos sintetizados.

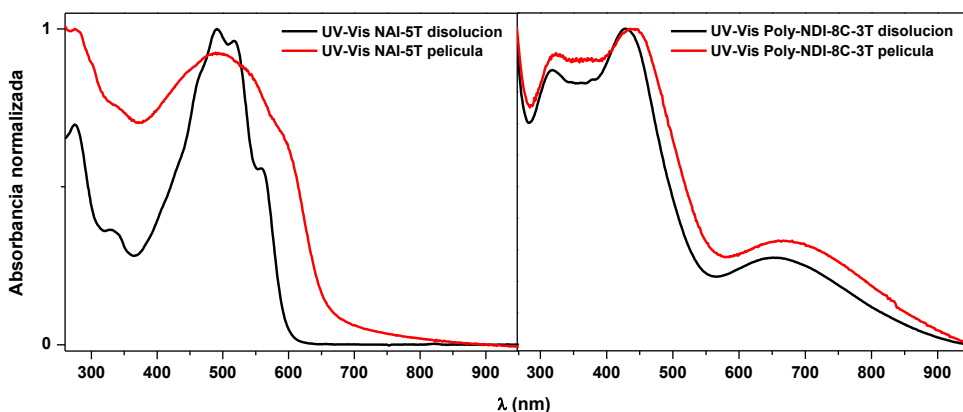


Figura 65. Espectro UV-vis en disolución en tetrahidrofurano y en película fina de los copolímeros **NAI-5T** y **Poly-NDI-8C-3T**.

³¹¹ B. Xu, S. Holdcroft. *Macromolecules*, **1993**, 26, 4457-4460.

También fueron registrados los espectros de emisión de **NAI-3T**, **NAI-5T** y **Poly-NAI-8C-3T** en diclorometano (Figura 66) excitando en el máximo de absorción (λ_{max}).

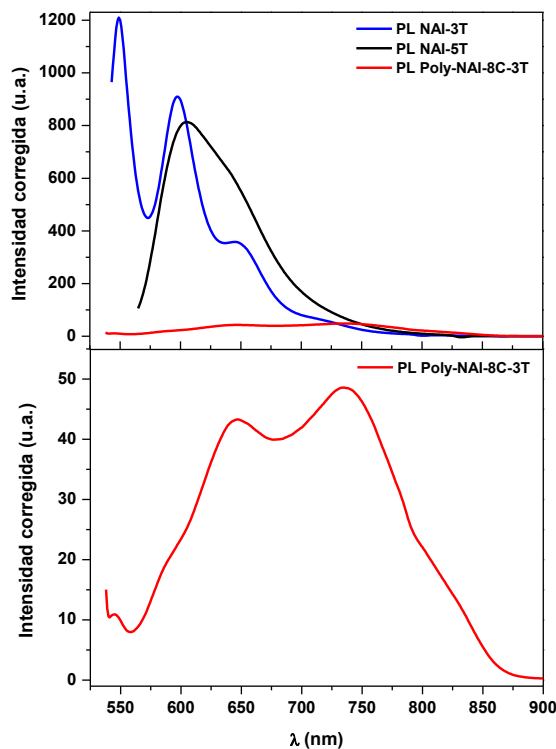


Figura 66. Espectros de fotoluminiscencia de **NAI-3T** ($\lambda_{\text{exc}} = 538 \text{ nm}$), **NAI-5T** ($\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$) y **Poly-NAI-8C-3T** ($\lambda_{\text{exc}} = 533 \text{ nm}$) en diclorometano.

En ellos se observa un comportamiento similar al de la absorción, un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de **NAI-3T** a **NAI-5T**, y finalmente a **Poly-NAI-8C-3T**, coincidiendo con una disminución en el "bandgap" óptico (Tabla 14 y Figura 66).

En el espectro de fotoluminiscencia de **NAI-5T** se produce además un gran ensanchamiento de las bandas con respecto a **NAI-3T**, que lleva a la desaparición de las tres bandas observadas para este último, dando lugar a una única banda de emisión. Esto probablemente esté relacionado con fenómenos de agregación provocados por interacciones π - π entre moléculas vecinas, debido a la rigidez y planaridad del derivado **NAI-5T**. Este efecto de agregación ya fue observado para este derivado en los experimentos de ^1H -RMN realizados a distintas concentraciones. También se puede observar una disminución de la intensidad de fluorescencia al aumentar la longitud del sistema conjugado, probablemente debido a una mayor contribución de las desactivaciones no radiativas como la interacción entre cadenas y el cruce entre sistemas causado por el efecto del átomo pesado del azufre,⁶¹ que provoca un acoplamiento spin-

orbital muy fuerte donde los procesos en estado triplete desempeñan un papel muy importante.⁶²

Compuesto	λ_{max} (nm)	$\lambda_{\text{emisión}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
NAI-3T	538	549	2.17
		597	
NAI-5T	560	645	1.97
		605	
Poly-NAI-8C-3T	533	738	1.53
		647	

Tabla 14. Propiedades fotoluminiscentes de **NAI-3T**, **NAI-5T** y **Poly-NAI-8C-3T** en diclorometano.

También fueron registrados los espectros de emisión en diclorometano o tetrahydrofurano del resto de derivados de **NAI** y de **NDI**, caracterizándose todos por una ausencia total de fluorescencia en el rango de longitudes de onda medido. En los derivados de **NDI** puede ser atribuida al proceso de transferencia de carga intramolecular presente.

Con el fin de evaluar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos, fueron calculados sus rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f) en diclorometano utilizando los métodos descritos en la bibliografía.^{312,313} Se utilizó Rodamina 101 como estándar, cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia en etanol absoluto es del 100 %, y los valores de los índices de refracción de los disolventes utilizados ($\eta_{\text{Etanol}} = 1.361$, $\eta_{\text{DCM}} = 1.424$). Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Compuesto	λ_{exc} (nm)	ϕ_f (%)
NAI-3T	538	9.50
NAI-5T	560	16.9
Poly-NAI-8C-3T	533	< 1.0

Tabla 15. Rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f) de **NAI-3T**, **NAI-5T** y **Poly-NAI-8C-3T**.

I.4.1.5 Caracterización electroquímica.

Es necesario determinar los niveles de energía HOMO y LUMO de los nuevos compuestos sintetizados con el objetivo de conocer su potencial para la utilización dispositivos optoelectrónicos. Para ello, se realizaron medidas de voltametría cíclica en disoluciones de diclorometano (Figura 67 y 68), utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu_4PF_6 , TBAHFP) 0,1 M como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y

³¹² G. A. Crosby, J. N. Demas. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75 (8), 991-1024.

³¹³ C. A. Parker, W. T. Rees. *Analyst*, **1960**, 85, 587-600.

el potencial medido se referenció frente al par redox ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) (Tabla 16). A su vez, para calcular la energía de los orbitales moleculares frontera y facilitar la comparación de los resultados obtenidos con los de los productos descritos en la bibliografía,^{262,287} los valores de potenciales frente a dicho par redox también fueron referenciados frente al electrodo saturado de calomelanos SCE (0.52 V vs. Fc/Fc^+) (Tabla 17). Finalmente, fueron estimados los valores del potencial de ionización (E_{HOMO}) y la afinidad electrónica (E_{LUMO}) de los nuevos semiconductores a partir de los potenciales de oxidación y reducción mediante el uso de la siguiente aproximación estándar (Figura 69).^{262,314-316}

$$E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) = -4.44 (\text{eV}) + e E_{\text{red1}} (\text{eV})$$

$$E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) - E_{\text{g}} (\text{eV})$$

$$E_{\text{g}} (\text{eV}) = e E_{\text{red1}} (\text{eV}) - e E_{\text{ox1}} (\text{eV})$$

Donde:

e : Carga del electrón (-1e).

E_{red1} : Valor del potencial de onda media para el primer proceso de reducción (V).

La energía del LUMO (eV) es estimada frente al nivel en el vacío.

E_{ox1} : Valor del potencial de onda media para el primer proceso de oxidación (V).

E_{g} : gap electroquímico (eV).

Compuesto	$E^{1/2}_{\text{red1}}$ (V)	$E^{1/2}_{\text{red2}}$ (V)	$E^{1/2}_{\text{ox1}}$ (V)	$E^{1/2}_{\text{ox2}}$ (V)
NAI-3T	-1.62	-1.93	0.97*	1.07*
NDI-3T	-1.09	-1.45	0.59	-
NAI-5T	-1.69	-1.94	0.49	0.85*
NDI-5T	-1.04	-1.37	0.41	0.67
Poly-NAI-8C-3T	-1.78	-2.04	0.54	-
Poly-NDI-8C-3T	-1.16	-1.48	0.43	-
Poly-NDI-2T	-1.14	-1.51	0.30	-

Tabla 16. Potenciales electroquímicos (V) frente al par redox ferroceno / ferrocinio (Fc/Fc^+) de los compuestos sintetizados en diclorometano. * Potencial de pico anódico.

³¹⁴ R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. Lopez Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 5023-5039.

³¹⁵ M. Dal Colle, C. Cova, G. Distefano, D. Jones, A. Modelli, N. Comisso. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2828-2835.

³¹⁶ M.-H. Yoon, S. A. Di Benedetto, M. T. Russell, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4864-4881.

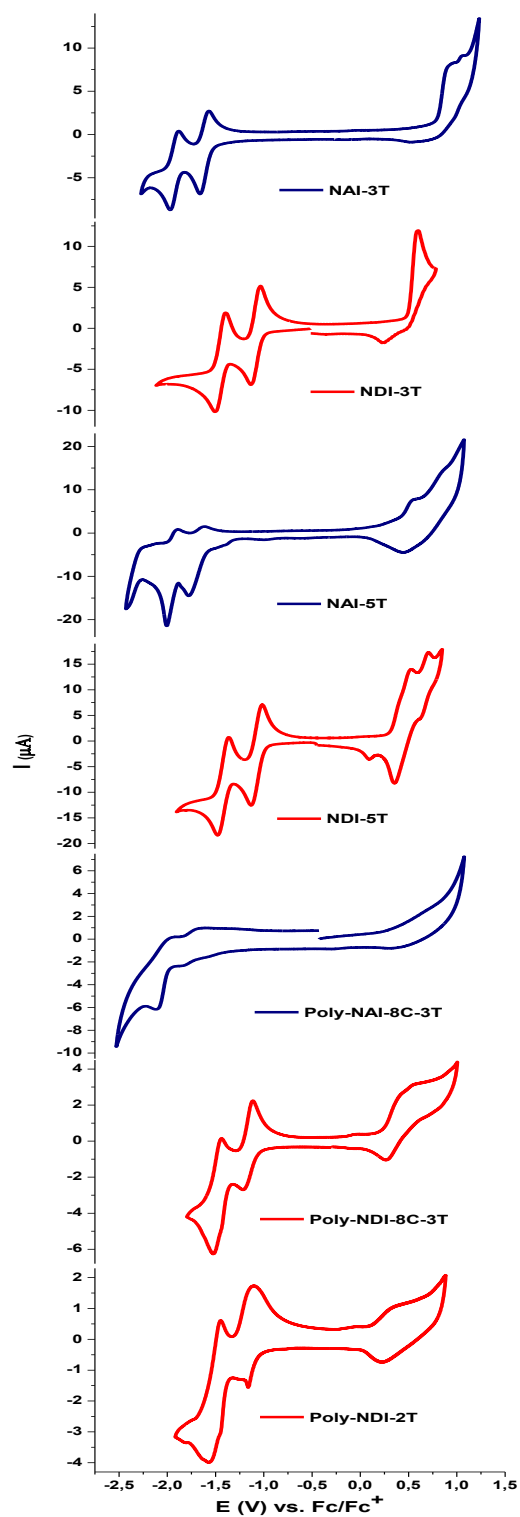


Figura 67. Voltamogramas cíclicos de los derivados **NAI** (color azul) y **NDI** (color rojo) en diclorometano 0,1 M TBAPF₆. Potenciales referenciados frente a Fc/Fc⁺.

En los voltamogramas cíclicos en diclorometano de la Figura 67, tanto los derivados de **NAI** como los de **NDI** muestran ondas de oxidación y reducción (Tabla 16 y 17). Sin embargo, las diferencias en los "bandgaps" electroquímicos fueron bastante notables. En todos los casos, se observó en el barrido catódico dos procesos redox reversibles, correspondientes a la formación de los aniones y aniones radicales. El primer proceso de reducción, el cual determina la energía del LUMO, aparece a potenciales similares para **NDI-3T** ($E_{red1}^{1/2} = -0.57$ V), **NDI-5T** ($E_{red1}^{1/2} = -0.52$ V), **Poly-NDI-2T** ($E_{red1}^{1/2} = -0.62$ V) y **Poly-NDI-8C-3T** ($E_{red1}^{1/2} = -0.64$ V). Según se publicó anteriormente,^{262,287} en los sistemas moleculares de la serie **NDI** las energías del LUMO permanecen casi inalteradas cuando el fragmento de oligotiofeno se extiende al aumentar el número de unidades, mientras que los niveles HOMO se desestabilizan, lo cual puede ser observado en la disminución del primer potencial de oxidación (**NDI-3T**, $E_{ox1}^{1/2} = 1.11$ V; **NDI-5T**, $E_{ox1}^{1/2} = 0.93$ V). Esta misma tendencia es observada para los derivados de **NDI** poliméricos (**Poly-NDI-8C-3T**, $E_{ox1}^{1/2} = 0.95$ V; **Poly-NDI-2T**, $E_{ox1}^{1/2} = 0.82$ V). Este comportamiento de los niveles HOMO y LUMO de los derivados de **NDI** está dentro de lo esperado teniendo en cuenta las topologías de los orbitales frontera, donde se puede ver claramente que el LUMO está confinado en el núcleo de naftaleno, mientras que el HOMO se localiza en el esqueleto de oligotiofeno.

Compuesto	$E_{red1}^{1/2}$ (V)	$E_{red2}^{1/2}$ (V)	$E_{ox1}^{1/2}$ (V)	$E_{ox2}^{1/2}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g (eV)
NAI-3T	-1.10	-1.41	1.49*	1.59*	-3.34	-5.93	2.59
NDI-3T	-0.57	-0.93	1.11	-	-3.87	-5.55	1.68
NAI-5T	-1.17	-1.42	1.01	1.37*	-3.27	-5.45	2.18
NDI-5T	-0.52	-0.85	0.93	1.19	-3.92	-5.37	1.45
Poly-NAI-8C-3T	-1.26	-1.52	1.06	-	-3.18	-5.50	2.32
Poly-NDI-8C-3T	-0.64	-0.96	0.95	-	-3.80	-5.39	1.59
Poly-NDI-2T	-0.62	-0.99	0.82	-	-3.82	-5.25	1.43

Tabla 17. Potenciales electroquímicos (V) frente al electrodo saturado de calomelanos (SCE) de los compuestos indicados en diclorometano. Las energías de los orbitales moleculares frontera fueron estimadas a partir de los datos de la voltametría cíclica. * Potencial de pico anódico. E_g : Gap electroquímico.

Cabe destacar que el potencial de oxidación de **Poly-NDI-8C-3T** no muestra una disminución acorde con la extensión del esqueleto provocada por el proceso de polimerización, tal y como ocurre para **Poly-NDI-2T**. Esto probablemente es debido al impedimento estérico entre las cadenas alquílicas y los átomos de azufre de los anillos de tiofeno contiguos que produce la distorsión del esqueleto polimérico, provocando una interrupción en la conjugación, lo cual también fue observado en su espectro UV-vis.³¹⁰

Por el contrario, los potenciales de reducción de los miembros de la serie **NAI** con el espaciador amidina invertido, aparecen a valores sustancialmente más negativos (**NAI-3T**, $E_{red1}^{1/2} = -1.10$ V; **NAI-5T**, $E_{red1}^{1/2} = -1.17$ V; **Poly-NAI-8C-3T**, $E_{red1}^{1/2} = -1.26$ V) en comparación con los sistemas **NDI** análogos. En la serie **NAI**, los átomos de nitrógeno

con un par de electrones libres están directamente conectados al fragmento aceptor de electrones de naftalimida, produciéndose una desestabilización de los niveles LUMO en comparación con los de la serie **NDI**, donde el fragmento de naftalimida está directamente conectado a átomos de carbono sp^2 con un carácter electroatractor.

Por otro lado, los niveles HOMO, al igual que ocurría en los derivados **NDI**, se desestabilizan reduciendo su energía al aumentar el número de unidades del fragmento de oligo-/politiofeno, lo cual puede ser observado en la disminución del primer potencial de oxidación (**NAI-3T**, $E_{ox1}^{1/2} = 1.49$ V; **NAI-5T**, $E_{ox1}^{1/2} = 1.01$ V; **Poly-NAI-8C-3T**, $E_{ox1}^{1/2} = 1.06$ V). El potencial de oxidación de **Poly-NAI-8C-3T**, al igual que ocurría para **Poly-NDI-8C-3T**, tampoco muestra una disminución acorde con la extensión del esqueleto provocada por el proceso de polimerización, también probablemente debido al impedimento estérico entre las cadenas alquílicas y los átomos de azufre de los anillos de tiofeno contiguos comentado con anterioridad.

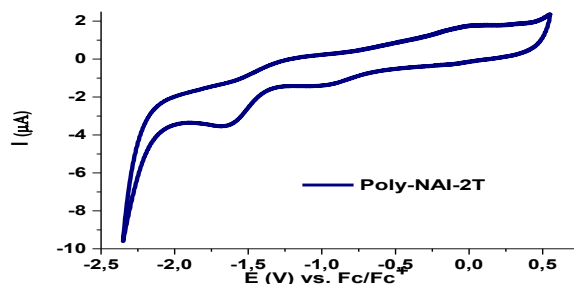


Figura 68. Voltamograma cíclico de **Poly-NAI-2T** (inicio del barrido en dirección catódica) en diclorometano 0.1 M TBAPF₆. Potenciales referenciados frente a Fc/Fc⁺.

La voltametría cíclica de **Poly-NAI-2T** tiene un comportamiento particular. Al iniciar el barrido cíclico en dirección hacia potenciales más positivos (oxidación), no se observa ninguna onda de oxidación. Si el barrido se inicia en sentido contrario (reducción) se observa la parte catódica de las dos ondas de reducción, sin embargo, en la reoxidación de las especies reducidas, el segundo proceso se observa a potenciales mucho menos negativos, dando lugar a una primera onda de reducción estirada a lo largo de un intervalo de potencial de un voltio (Figura 68). Esto puede ser debido a un fenómeno de atrapamiento de carga ("*charge trapping*"), presente también en otros sistemas poliméricos similares descritos en la bibliografía.³¹⁷ Este fenómeno suele estar presente en sistemas con una conjugación muy extendida capaces de estabilizar extraordinariamente la carga. Con el fin de estudiar este comportamiento más a fondo se

³¹⁷ a) T. F. Otero, J. Arias-Pardilla, H. Herrera, J. L. Segura, C. Seoane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 16513-16515. b) T. Hallam, M.-J. Lee, N. Zhao, I. Nandhakumar, M. Kemerink, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *103*, 256803. c) M. Pranaitis, A. Sakavičius, V. Janonis, V. Kažukauskas. *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113*, 013104. d) A. Kadoshchuk, R. Schmechel, H. von Seggern. *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 024101.

realizarán estudios electroquímicos adicionales cuyos resultados no quedarán recogidos en este trabajo.

Comparando los resultados de las energías de los orbitales moleculares frontera mostrados en la Figura 69, se observó una desestabilización de 0.38 eV del HOMO de **NDI-3T** (-5.55 eV) en comparación con el de **NAI-3T** (-5.93 eV), la cual es más significativa que la desestabilización de 0.08 eV entre el HOMO de **NDI-5T** (-5.37 eV) en comparación con el de **NAI-5T** (-5.45 eV). A su vez, dicha desestabilización entre los orbitales HOMO de los derivados moleculares con tres unidades de tiofeno, también es mucho mayor que la diferencia de 0.11 eV de **Poly-NDI-8C-3T** (-5.39 eV) y de solamente 0.05 eV de **Poly-NDI-2T** (-5.45 eV) en comparación con **Poly-NAI-8C-3T** (-5.50 eV). El hecho de que los orbitales HOMO de la serie **NAI** se estabilicen más en comparación con los de la serie **NDI** es también una consecuencia de los diferentes tipos de átomos conectados a los restos oligotiofeno y naftalimida. Cuando los átomos de nitrógeno con sus pares de electrones libres están conectados directamente al resto oligotiofeno (serie **NDI**), los orbitales HOMO se desestabilizan en comparación con la serie **NAI**, en la cual están conectados directamente a los átomos de carbono sp^2 electroattractores. Sin embargo, esta desestabilización podría ser racionalizada no sólo en términos de la diferente capacidad de cesión de densidad electrónica de los átomos directamente conectados al fragmento oligotiofeno, sino también teniendo en cuenta la interrupción de la conjugación en la serie **NDI**, debido a la repulsión no enlazante entre el átomo de azufre del tiofeno y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Los efectos estéricos son deliberadamente evitados en la serie **NAI**. Por tanto, al aumentar la longitud del fragmento de oligotiofeno los niveles HOMO de la series **NDI** y **NAI** se aproximan.

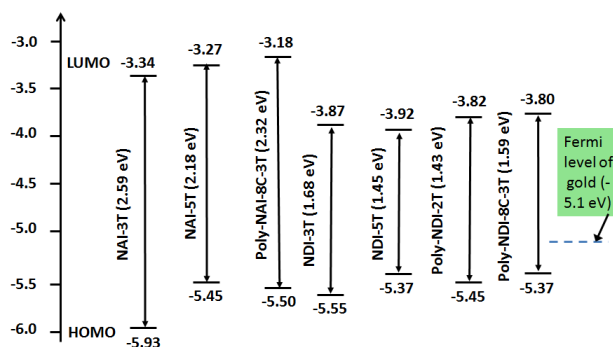


Figura 69. Energía de los niveles HOMO y LUMO obtenida a partir de los datos electroquímicos de los semiconductores indicados.

Por tanto, los orbitales LUMO de las series **NAI** tienen valores menos negativos que los de la serie **NDI** probablemente debido a su menor carácter aceptor, y los orbitales HOMO de las series **NAI** se estabilizan en comparación con los de la serie **NDI**, ya que la interrupción de la conjugación en estos últimos limita el efecto sobre su carácter aceptor,

y por tanto, sobre sus niveles HOMO. Esto está de acuerdo con el mayor "*bandgap*" óptico determinado para los derivados de **NAI** en comparación con sus análogos **NDI**.

Por tanto, los niveles LUMO de la serie **NAI** tienen valores menos negativos en comparación con la de la serie **NDI**, y los niveles HOMO de la serie **NAI** se estabilizan en comparación con la de la serie **NDI**, lo cual está de acuerdo con el mayor "*bandgap*" óptico determinado para los derivados de **NAI** en comparación con sus análogos **NDI**. A su vez, la mayor capacidad dadora y aceptora de los derivados de **NDI** también puede justificar el carácter de transferencia de carga intramolecular de su absorción más desplazada al rojo (Figura 69).

En consecuencia, se puede ver claramente que la inversión de las conexiones en el espaciador amidina combinado con el crecimiento controlado de la cadena de oligotiofeno, proporcionan un método eficiente para llevar a cabo un ajuste sutil de los valores de energía de los niveles HOMO y LUMO en este tipo de ensamblajes.

Comparando los resultados de las energías de los niveles HOMO y LUMO obtenidas mediante cálculos teóricos y a partir de los datos de la electroquímica, se puede observar que se mantienen las mismas variaciones en los valores de energía (Tabla 18).

Compuesto	Teórico		Electroquímica	
	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
NAI-3T	-2.73	-5.57	-3.34	-5.93
NDI-3T	-3.33	-5.30	-3.87	-5.55
NAI-5T	-2.74	-5.31	-3.27	-5.45
NDI-5T	-3.35	-5.02	-3.92	-5.37
Poly-NAI-8C-3T	-3.10	-5.38	-3.18	-5.50
Poly-NDI-8C-3T	-3.38	-5.00	-3.80	-5.39
Poly-NDI-2T	-3.46	-4.94	-3.82	-5.25

Tabla 18. Valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos a partir de los datos electroquímicos y de los cálculos teóricos.

Finalmente, debido a la alta insolubilidad de **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, no fue posible realizar la caracterización electroquímica en disolución para su comparación con el resto de los derivados sintetizados.

I.4.1.6 Espectroscopia FT-Raman.

Con el fin de dilucidar más a fondo las modificaciones en la estructura molecular tras la inversión de la conexión entre el núcleo de naftalimida y el fragmento de

oligotiofeno se llevó a cabo la espectroscopia FT-Raman para los derivados moleculares de **NAI** (Figura 70).

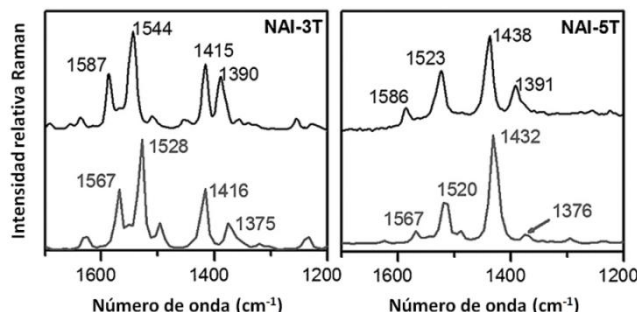


Figura 70. Comparación entre los espectros Raman experimentales (Arriba: $\lambda = 1064$ nm) y teóricos (Abajo: B3LYP/6-31G**) de los compuestos **NAI-3T** y **NAI-5T**.

Para ello fue empleada la teoría de la Coordenada de Conjugación Efectiva (EEC),³¹⁸⁻³²⁰ que puede usarse para estudiar el grado de conjugación π de los materiales moleculares. Nos centramos en la denominada característica de la línea B de los oligotiofenos típicos, que se origina a partir de los modos de estiramiento C=C/C-C del esqueleto de oligotiofeno y es una importante huella dactilar de la estructura molecular.³¹⁸ Para asignar esta banda Raman, fueron predichos los espectros Raman teóricos y los autovectores relacionados (Figuras 70, 71 y 72).

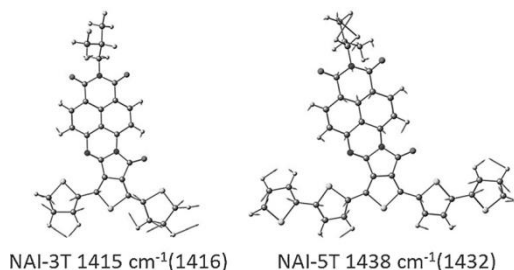


Figura 71. Autovectores calculados mediante DFT (B3LYP/6-31G**) para las vibraciones Raman experimentales seleccionadas. Los valores teóricos se indican entre paréntesis.

Comparando los espectros Raman teóricos y experimentales, se observa que la línea B está localizada a 1415 y 1438 cm^{-1} para **NAI-3T** y **NAI-5T**, respectivamente. No es de esperar el desplazamiento de esta banda hacia frecuencias más altas tras el crecimiento de la cadena, ya que el aumento de la conjugación π tiende a desplazar la vibración hacia frecuencias más bajas. Sin embargo, si se mira más detenidamente los autovectores moleculares, se puede observar que, aunque la banda en **NAI-3T** es

³¹⁸ C. Castiglioni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, M. Gussoni. *Solid State Commun.*, **1988**, 65, 625-630.

³¹⁹ G. Zerbi, M. Veronelli, S. Martina, A.-D. Schleter, G. Wegner. *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 385-388.

³²⁰ R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya, T. Otsubo. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057-9061; *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 9215-9219.

exclusivamente una vibración de estiramiento C=C/C-C del fragmento de tertiofeno, en el caso de **NAI-5T** esta vibración está parcialmente acoplada a la unidad de naftalimida, por tanto, la comparación con los derivados de pentatieno no es tan directa.

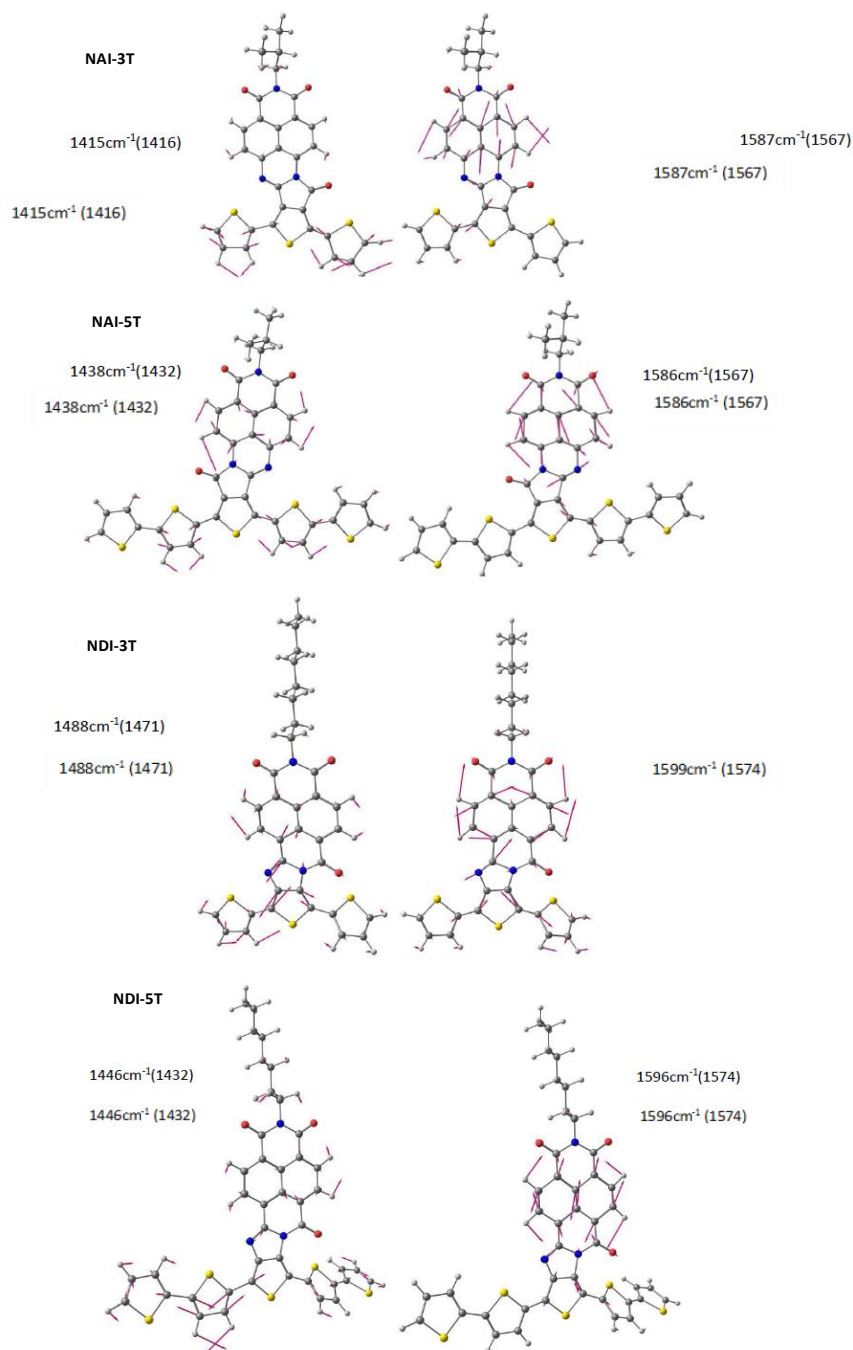


Figura 72. Autovectores teóricos (DFT/B3LYP/66-31G**) para las vibraciones Raman seleccionadas. Los valores teóricos se muestran entre paréntesis.

Al comparar los derivados de **NAI** y de **NDI** (Figura 70 y 73), hay un marcada reducción de la línea B para los sistemas **NAI**, desde 1488 cm^{-1} para **NDI-3T** hasta 1415 cm^{-1} para **NAI-3T**. El notable desplazamiento de este modo a energías más bajas en el derivado **NAI** podría ser interpretado como un signo de una conjugación π más extensa en el fragmento de oligotiofeno. Esta conjugación más eficaz se puede atribuir a dos razones: 1) el esqueleto **NAI** es más plano debido a la ausencia de repulsiones estéricas en comparación con el **NDI**; 2) una mejor interacción entre las unidades dadoras y aceptoras en el derivado de **NAI** que en el de **NDI**, debido a la completa deslocalización de los orbitales moleculares frontera.

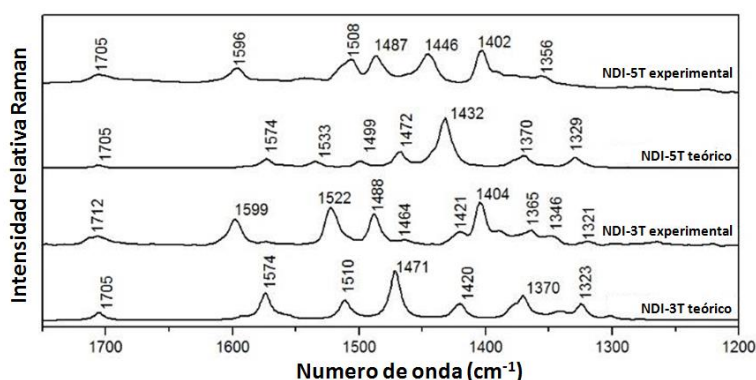


Figura 73. Comparación entre el espectro Raman experimental (1064 nm) y teórico (DFT//B3LYP/6-31G**) de **NDI-5T** y **NDI-3T**.

Otra banda interesante en el espectro de Raman es la correspondiente a la vibración C-C simétrica de la unidad de naftalimida. Esta banda aparece a 1587 cm^{-1} para **NAI-3T** (1599 cm^{-1} para **NDI-3T**) y 1586 cm^{-1} para **NAI-5T** (1596 cm^{-1} para **NDI-5T**). Las frecuencias más bajas para los derivados de **NAI** indican de nuevo una mejor comunicación entre el fragmento de oligotiofeno y la unidad de naftalimida, lo cual a su vez indica una conjugación más extensa en la dirección perpendicular al esqueleto de oligotiofeno.

I.4.1.7 Fabricación y caracterización de OFETs.

Debido a la baja solubilidad de los polímeros **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** no ha sido posible por el momento obtener películas de suficiente calidad para ser utilizadas en la fabricación de OFETs. Las películas delgadas de los sistemas poliméricos **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** proporcionaron movilidades de tipo "n" y "p", respectivamente, aunque los valores obtenidos fueron extremadamente bajos, oscilando entre 1.0×10^{-5} y $1.0 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, lo cual puede ser atribuidos a la falta de ordenamiento en la capa activa que limita el transporte de carga. Por tanto, en este apartado limitaremos el estudio a los sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T**.

Para evaluar las características de transporte de carga de los nuevos semiconductores sintetizados, se fabricaron transistores de efecto campo con una configuración "contactos arriba/base abajo" por deposición en fase de vapor de las películas semiconductoras sobre sustratos Si/SiO₂ funcionalizados con octadeciltriclorosilano (OTS) o hexametildisilazano (HMDS), seguido por la deposición de oro. Los parámetros de rendimiento pueden ser extraídos de las curvas de respuesta I-V en régimen de saturación asumiendo las suposiciones de los formalismos convencionales de los transistores (Eq. 1). Estos parámetros incluyen la movilidad de efecto de campo de los portadores de carga (μ), la relación de corriente en los estados conductor y aislante (I_{on}/I_{off}) y el potencial umbral (V_T).^{321,322}

$$(I_D)_{sat} = \left(\frac{W}{2L}\right) \mu C (V_G - V_T)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

$(I_D)_{sat}$ = corriente colectora en el régimen de saturación.

W = ancho del canal.

L = longitud del canal.

C = capacitancia por unidad de área de la capa aislante.

V_G = voltaje base.

Antes de la fabricación del dispositivo, las películas delgadas depositadas en fase vapor fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X de gran ángulo (WAXRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los experimentos DRX cuantifican la regularidad microestructural y los espaciados "d" fuera del plano, permitiendo estimar la orientación molecular respecto a la superficie base aislante. La orientación óptima entre los electrodos emisor y colector es aquella en la que los planos moleculares cofaciales π conjugados están alineados perpendicularmente a la superficie del sustrato dieléctrico, permitiendo un transporte de carga más eficiente.^{323,324}

I.4.1.7.1 Difracción de Rayos X de gran ángulo de las películas de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.

La Figura 74 muestra los datos de difracción de Rayos X (WAXRD) de las películas de **NAI-3T** depositadas en fase de vapor sobre sustratos precalentados a 110 °C y 25 °C de Si/SiO₂ funcionalizados con OTS, así como las películas de **NAI-5T** depositadas sobre sustratos tratados con HMDS a 25 °C. Mientras que los semiconductores **NDI-3T** y **NDI-5T** anteriormente investigados eran esencialmente amorfos, ya que no se detectaron reflexiones de Bragg, el patrón de **NAI-3T** muestra la

³²¹ S. M. Sze, M.-K. Lee. "Semiconductor Devices: Physics and Technology", 3rd ed., Wiley, New York, **2012**.

³²² R. Ponce Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 205-239.

³²³ Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 53-65.

³²⁴ G. Horowitz. *J. Mater. Res.*, **2004**, 19, 1946-1962.

aparición de un pico de difracción, sin embargo, el de **NAI-5T** también es amorfo. El patrón de difracción más estructurado en las exploraciones θ - 2θ fue encontrado para **NAI-3T** sobre sustratos Si/SiO₂ funcionalizados con OTS a 110 °C, ya que la intensidad del pico de difracción se mejora claramente con la temperatura de templado.

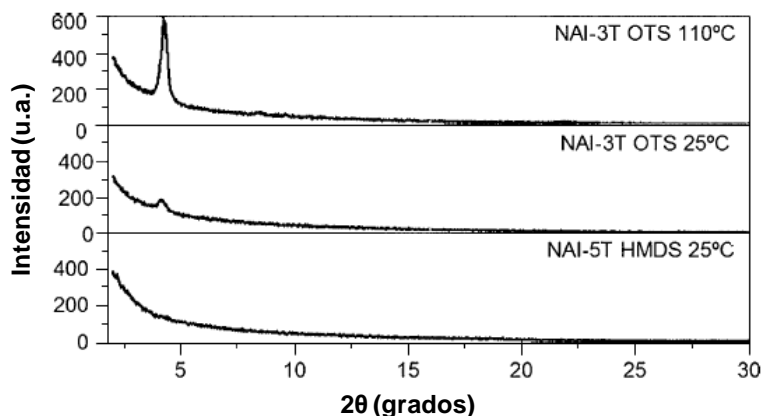


Figura 74. Espectros de difracción de rayos X " θ - 2θ " de las películas de **NAI-3T** depositadas en fase de vapor ($T_d = 110$ °C, 25 °C) sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS y de la película de **NAI-5T** ($T_d = 25$ °C) sobre un sustrato de Si/SiO₂ tratado con HMDS.

Semiconductor ^(a)	Espaciado-d (Å)	Longitud molecular (Å)	Longitud unidad de empaquetamiento (Å)	Ángulo inclinación (°)
NAI-3T (OTS, 100 °C)	21.01	22.08	33.22	39.23
NAI-3T (OTS, 25 °C)	20.81	22.08	33.22	38.78
NAI-5T (OTS, 25 °C)	-	-	-	-

Tabla 19. Datos de difracción de rayos X de las películas finas de los semiconductores investigados en este estudio (Los ángulos de inclinación moleculares del eje largo con respecto a la superficie se estiman utilizando el espaciado "d" experimental y la longitud de la unidad de empaquetamiento, mientras que las parejas moleculares de naftalimida están orientados mediante interacciones para enfrentarse en direcciones opuestas y se emplean longitudes moleculares calculadas mediante DFT para estimar las dimensiones de la unidad de empaquetamiento). (a) Los paréntesis hacen referencia a las condiciones de deposición.

Los picos DRX de las películas de **NAI-3T** están a valores 2θ similares para ambas condiciones (aproximadamente 4.15-4.24°). Considerando que, como ha sido descrito anteriormente para estos sistemas, las moléculas están empaquetadas en parejas mediante interacciones intermoleculares que orientan los núcleos de naftalenodiimida en direcciones opuestas debido al momento dipolar molecular,^{262,287} puede ser estimado el ángulo de inclinación con respecto a la superficie aislante base.¹⁴⁰ Para este fin, se utilizó el eje largo de la molécula calculado mediante B3LYP/6-31G** (22.08 Å para **NAI-3T**, Tabla 19). Los ángulos de inclinación fueron estimados en torno a 38-39° para las películas en ambas condiciones, indicando orientaciones similares con respecto a la

superficie dieléctrica base. Aunque esta orientación no es la óptima, permite una superposición π - π parcial en la dirección del emisor y el colector, lo cual es deseable para el transporte de carga.

I.4.1.7.2 Análisis de la morfología de las películas de NAI-3T y NAI-5T mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

Las películas delgadas fueron caracterizadas a continuación mediante AFM en modo dinámico ("tapping"). La interfase más importante en un transistor de efecto de campo es la interfase dieléctrico-semiconductor, donde se produce el transporte de carga. Aunque esta técnica no es capaz de caracterizar directamente esta interfase cubierta, las imágenes AFM se utilizan ampliamente para correlacionar las microestructuras de la película con el transporte de carga en la región activa. La morfología de las películas de **NAI-3T** depositadas en fase vapor varía con la temperatura de deposición (Figura 75), lo cual está de acuerdo con los datos de DRX. Las películas obtenidas sobre OTS a 110 °C se caracterizan por cristales en forma de varilla sustancialmente mayores que para las mismas películas obtenidas a temperatura ambiente. Por el contrario, la imagen de AFM de la película de **NAI-5T** muestra pequeños granos regulares interconectados, lo cual está de acuerdo con la ausencia de picos de difracción en el espectro de DRX. Los resultados previos para las películas de **NDI-3T** y **NDI-5T** depositadas en fase vapor apoyaban la formación de películas amorfas, tanto por AFM como por DRX. Esto puede atribuirse a un empaquetamiento mal ordenado resultante de la reducida planaridad del esqueleto de oligotiofeno debido a la repulsión estérica con el grupo carbonilo adyacente.

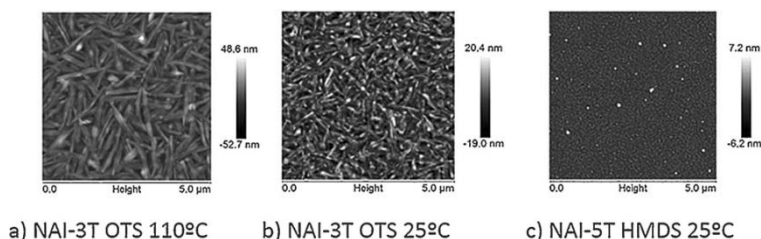


Figura 75. Imágenes de AFM de **NAI-3T** y **NAI-5T** depositados en fase vapor bajo condiciones que producen un rendimiento óptimo del OFET. Tamaño de la imagen: 5x5 μ m.

I.4.1.7.3 Caracterización de los transistores de efecto campo de NAI-3T y NAI-5T.

Los datos de rendimiento de los OFETs preparados a partir de películas depositadas en fase vapor de los semiconductores **NAI** se resumen en la Tabla 20. Los datos de rendimiento de los OFETs para la serie **NDI** también se muestran para su comparación. Se utilizaron las graficas de la $(I_D)_{sat}$ frente V_G para calcular la movilidad en

el régimen de saturación, el potencial umbral y relación de corriente I_{on}/I_{off} de todos los dispositivos. Para comparar las propiedades eléctricas de los diferentes semiconductores, los parámetros fueron calculados con $V_D = 80$ V para el transporte de electrones y $V_D = 100$ V para el transporte de huecos. Estos voltajes aseguran que los dispositivos están operando en el régimen de saturación (las gráficas de potencia de salida seleccionadas para las diferentes moléculas se muestran en las Figuras 76 y 77).

Semiconductor ^(a)	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	V_T (V)	I_{on}/I_{off}	μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	V_T (V)	I_{on}/I_{off}
NAI-3T (OTS, 25 °C)	1.95×10^{-4}	39	2×10^1	2.00×10^{-4}	-46	3×10^2
NAI-3T (OTS, 110 °C)	1.15×10^{-4}	42	1×10^1	2.00×10^{-4}	-40	5×10^2
NDI-3T (HMDS, 25 °C)	3.50×10^{-4}	45	1×10^1	-		
NDI-3T (HMDS, 110 °C)	2.00×10^{-4}	10	2×10^1	-		
NAI-5T (HMDS, 25 °C)	-			5.75×10^{-5}	-41	1×10^2
NDI-5T (HMDS, 110 °C)	3.21×10^{-4}	54	2×10^1	-		

Tabla 20. Datos eléctricos de los OFETs preparados a partir de películas depositadas en fase de vapor de los semiconductores indicados y medidos en vacío. (a) Los paréntesis hacen referencia a las condiciones de deposición.

En esta serie de semiconductores, se registran movilidades ambipolares para el derivado de tertiofeno plano **NAI-3T**. Las movilidades de electrones son similares a las registradas previamente para **NDI-3T**, con un valor máximo de $1.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para las películas obtenidas a temperatura ambiente y de $1.15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para las películas obtenidas a 110 °C sobre sustratos tratados con OTS. Sin embargo, **NAI-3T** exhibe regímenes de saturación mal definidos para el transporte de electrones a corrientes de polarización superiores a 60 V (Figura 76). Se observan movilidades de huecos en **NAI-3T** para las películas depositadas a 25 °C y 110 °C, con valores de $2.00 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en ambos casos. La aparición del transporte de huecos, inexistente en **NDI-3T**, se puede atribuir principalmente a un solapamiento HOMO-HOMO adecuado, debido en cierta medida a la favorable planaridad del esqueleto, pero principalmente a la deslocalización del orbital HOMO a lo largo de todo el esqueleto molecular.

La deslocalización orbital debería permitir una superposición HOMO-HOMO suficiente incluso para las moléculas que se empaquetan de manera antiparalela, como las estudiadas aquí. Las bajas energías de reorganización estimadas para el transporte de huecos debido a la planaridad molecular pueden tener también un impacto favorable sobre la movilidad de carga. Hay que tener en cuenta también que la estrategia sintética utilizada aquí (inversión de la conexión del enlazador amidina) estabiliza el HOMO y desestabiliza el nivel de energía del LUMO, lo cual es perjudicial para la inyección de carga y, por tanto, para el transporte de carga. A la luz de esto, el transporte ambipolar en **NAI-3T**, con una movilidad de electrones comparable a la de **NDI-3T** (donde los niveles de energía son adecuados para el transporte de carga), es de alguna manera notable.

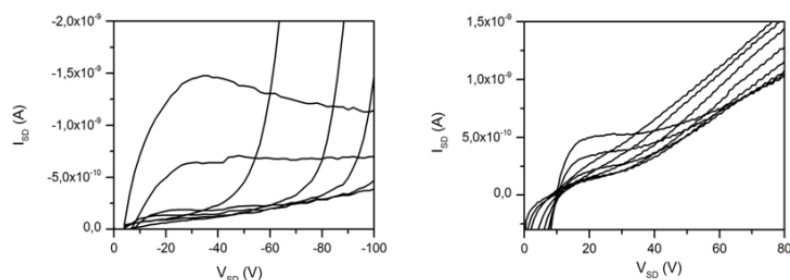


Figura 76. Gráficas de datos de potencia de salida de los OFETs de **NAI-3T** depositado en fase vapor obtenidos a 25 °C. Izquierda: características del transporte de huecos (V_G varía de 0 a -100 V en saltos de 20 V). Derecha: características del transporte electrónico (V_G varía de 0 a 80 V en saltos de 10 V).

Curiosamente, las gráficas de potencia de salida registradas para **NAI-5T** (Figura 77) también indican un claro transporte ambipolar para este derivado. Sin embargo, debido a las limitaciones del equipo, sólo se pudieron medir los parámetros clave del transporte de carga para los huecos, con una movilidad de efecto campo de $5.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para las películas obtenidas a temperatura ambiente sobre sustratos tratados con HMDS. En contraste, el **NDI-5T** previamente estudiado mostró una pobre movilidad de electrones ($3.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Los niveles de energía del HOMO son bastante comparables en ambos derivados (-5.45 eV y -5.37 eV para **NAI-5T** y **NDI-5T**, respectivamente), por tanto, las diferencias encontradas para el transporte de huecos pueden estar de nuevo relacionadas con la deslocalización del orbital HOMO a lo largo de todo el esqueleto molecular, favoreciendo la superposición orbital entre moléculas vecinas. Por el contrario, el nivel de energía del LUMO de **NAI-5T** se desestabiliza notablemente con respecto a **NDI-5T** (-3.27 eV frente a -3.92 eV), por lo que es de esperar que la inyección de electrones y el transporte se vean obstaculizados. Además, la disminución de las prestaciones de **NAI-5T** en comparación con **NAI-3T** puede ser atribuido también a un empaquetamiento mal ordenado, como se observa por DRX y AFM (Figura 74 y 75).

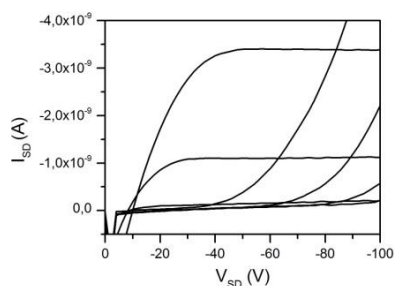


Figura 77. Gráfica de datos de potencia de salida de los OFETs de **NAI-5T** depositado en fase vapor obtenida a 25 °C. Características del transporte de huecos (V_G varía de 0 a -100 V en saltos de 20 V).

I.4.2 Parte experimental

APÉNDICES

I.4.2.1 Apéndice C: Materiales e Instrumentación utilizada.

C.1 Caracterización.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Bruker AC-200, Avance 300, DPX 300, AV 500 y AVIII 700 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en partes por millón (ppm) y han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) en ^1H -RMN y a 77.16 ppm del CDCl_3 , 53.84 ppm del CD_2Cl_2 , 39.52 ppm del DMSO- d_6 en ^{13}C -RMN.²⁷⁴ Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), sa (singlete ancho), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación de los espectros de ^1H -RMN se ha empleado: *Naft* (naftaleno), *Th* (tiofeno), *Ph* (fenilo) y *Pte* (carbono ramificado de la cadena alquílica). Los espectros de masas fueron registrados mediante técnicas FAB, IE y MALDI-TOF en equipos FAB/IE MAT95 XP Thermofisher y Bruker Ultraflex, respectivamente. Los espectros FTIR se registraron en pastilla de KBr o en disolución, en equipos Shimadzu FTIR 8300 y Bruker Alpha T. Los puntos de fusión se midieron en capilar con un aparato de fusión electrotérmica Gallenkamp y no fueron corregidos. Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Waters Styragel HR4E (detector de índice de refracción Waters 2414), con tetrahidrofurano HPLC (Aldrich) como eluyente (flujo de 1 mL/min) a 30 °C, utilizando calibración frente 7 estándares monodispersos de poliestireno de pesos moleculares: 629000, 210000, 70600, 28600, 10900, 3000 y 1300 como patrón. El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros se llevó a cabo en un equipo modelo TGA Q500 TA Instruments. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 850 °C bajo flujo de N_2 . Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un aparato TA Instruments Q200 bajo flujo de N_2 , escaneando desde temperatura ambiente hasta 400 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50. Los espectros de fluorescencia fueron registrados en un espectrofluorímetro Jasco FP-6300.

C.2 Electroquímica.

Los experimentos se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 y una celda de medida de un solo compartimiento (5 mL) con tres electrodos. El electrodo de trabajo consistía en un alambre de platino con una superficie de $A = 0.785 \text{ mm}^2$, que fue pulida hasta 0.5 μm con pasta de pulir Buehler antes de su uso, con el fin de obtener superficies reproducibles. El contraelectrodo consistía en un alambre de platino y el electrodo de referencia era un electrodo de Ag/AgCl. Las medidas

se llevaron a cabo en diclorometano desoxigenado (HPLC, Aldrich) y 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP, Fluka) como electrolito soporte.

C.3 Métodos computacionales.

Los cálculos teóricos se llevaron a cabo en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando el funcional de intercambio híbrido B3LYP^{275,276,325} y la base 6-31G**^{279,280} con el paquete Gaussian 09.²⁷⁷ Las optimizaciones de geometría se realizaron sin restricciones de simetría. Sobre la base de las geometrías del estado fundamental resultantes, se calcularon analíticamente las frecuencias de vibración armónica al mismo nivel teórico. Las energías de reorganización fueron calculadas directamente a partir de los puntos relevantes en las superficies de energía potencial mediante el uso de procedimientos estándar reportados previamente.^{309,326}

C.4 Espectroscopia FT-Raman.

Los espectros FT-Raman con excitación a 1064 nm fueron registrados utilizando un kit de accesorios FT Raman (RamII) compuesto de un interferómetro FT-IR Bruker Vertex 70 y un láser de Nd:YAG de onda continua. Se utilizó un detector de germanio que funcionaba a la temperatura del nitrógeno líquido y la radiación de dispersión Raman fue registrada mediante una configuración de retrodispersión con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Fue utilizado un promedio de 1.000 barridos en los espectros reportados.

C.5 Dispositivos OFET.

Fueron fabricados los OFET de configuración contactos arriba/base abajo con las moléculas estudiadas como capa activa. Los dieléctricos base (superficies de Si con dopaje "p" y capas dieléctricas de SiO₂ de crecimiento térmico de 300 nm) fueron funcionalizados con hexametildisilazano (HMDS) o octadeciltriclorosilano (OTS) para el autoensamblaje en monocapas. La capacitancia de la base aislante de SiO₂ de 300 nm era de 10 nF·cm⁻². Antes de la funcionalización de la superficie, las obleas fueron limpiadas dos veces sumergiéndolas en EtOH con sonicación durante 30 segundos cada vez, secadas con una corriente de N₂ y tratándolas con UV-ozono durante 10 min. Las obleas de silicio limpias fueron funcionalizadas, primero mediante su exposición a los vapores de hexametildisilazano (HMDS) a temperatura ambiente en un recipiente cerrado sin aire durante una semana, y después se trataron con octadeciltriclorosilano (OTS) por inmersión en una disolución 3.0 mM de de OTS en hexano expuesta a la humedad

³²⁵ A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372-1377.

³²⁶ J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4971-5004.

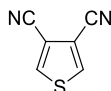
durante 1 h.³²⁷ Después de la deposición del OTS, los sustratos se sonicaron en hexano, acetona y etanol, y se secaron con una corriente de N₂. A continuación, los semiconductores se depositaron en fase vapor sobre los sustratos precalentados. Después de la deposición de los semiconductores, las películas fueron analizadas inicialmente mediante técnicas de AFM y XRD. Los patrones de difracción de rayos X fueron registrados en un difractómetro Bruker D8 Discover A25 empleando un intervalo de exploración de $2\theta = 2-33^\circ$ con radiación de rayos X CuK α 1. Las imágenes de AFM se registraron en modo dinámico en un microscopio de fuerza atómica (Veeco Instruments MultiMode Nanoscope V). Los dispositivos OFET se completaron mediante la deposición en fase vapor de los electrodos de oro empleando una máscara para obtener dispositivos con distintas longitudes y anchos de canal. Los dispositivos se caracterizaron bajo condiciones ambiente y de vacío en una estación sonda EB-4 Everbeing con un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS/C.

C.6 Materiales.

Todos los reactivos fueron adquiridos de las casas comerciales Aldrich, Alfa Aesar o Acros, y se utilizaron como se recibieron. Los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar. 5,5'-Bis(tri(n-butil)estannil)-3,3'-dioctil-2,2'-bitiofeno (**201**) fue sintetizado por los métodos descritos en la bibliografía pero cambiando la cadena hexilo por octilo en la posición 3 y 3' de los anillos de tiofeno.³²⁸

³²⁷ H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 5513-5517; *Angew. Chem.*, **2013**, 125, 5623-5627.

³²⁸ B. C. Schroeder, S. Rossbauer, R. J. Kline, L. Biniek, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, I. McCulloch, C. B. Nielsen. *Macromolecules*, **2014**, 47, 2883-2890.

I.4.2.2 Apéndice D: Parte experimental.**I.4.2.2.1 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.****I.4.2.2.1.1 Síntesis NAI-1T-Br₂.****I.4.2.2.1.1.1 Síntesis del anhídrido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico (178).****Tiofeno-3,4-dicarbonitrilo (180).²⁸⁹**

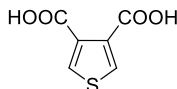
Una mezcla de 3,4-dibromotiofeno (**163**) (5.04 g, 20.8 mmol) y CuCN (5.38 g, 60.0 mmol) en 8.0 ml de *N,N*-dimetilformamida anhidra se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón durante 24 horas. Luego la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. A esta mezcla, se añadió FeCl₃ (33.05 g, 0.20 mol) en 60 mL de disolución acuosa de HCl 2 M y se agitó a 70 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla se extrajo con diclorometano, se lavó dos veces con disolución acuosa de HCl 6 M, dos veces con disolución acuosa saturada de Na₂CO₃, dos veces con agua y se secó sobre MgSO₄ anhidro. Después de la evaporación del disolvente, se obtuvo un sólido de color pardo, el cual se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano/hexano 1:1) para dar 745 mg (27%) de **180** como un sólido blanco en agujas.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.07 (s, 2H, *Th*).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 140.8, 112.8, 110.8.

FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 3147, 3128, 3105, 2921, 2852, 2231(-C≡N), 1612, 1501, 1448, 1371, 1168, 872, 831.

P.f. (diclorometano/hexano) = 169.5 – 170.8 °C. (Literatura: 170 – 171.5 °C).³²⁹

Ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (181).²⁹⁰

Se suspendió tiofeno-3,4-dicarbonitrilo (**180**) (875 mg, 6.52 mmol) sobre ácido clorhídrico concentrado (17.6 mL) y se calentó a reflujo durante 5 horas. A continuación,

³²⁹ a) C. B. Nielsen, T. Bjørnholm. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3381-3384. b) D. W. H. MacDowell, J. C. Wisowaty. *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1712-1717.

se dejó que el crudo alcance la temperatura ambiente, precipitando un sólido verdoso que se recogió por filtración. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización en una mezcla de agua y metanol (2:1 v / v), obteniéndose 458 mg (41%) de ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**181**) como un sólido blanco en agujas.

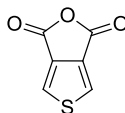
^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 8.16 (s, 2H, *Th*).

^{13}C -RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 164.5 (-COOH), 133.7, 133.6.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = Banda ancha 3650-2650 (-OH), 3102, banda ancha 2600-2100 (-OH), 1859, 1693 (C=O), 1628, 1469, 1415, 1371, 1295, 1240, 1175, 1143, 1044, 959, 869, 822, 789, 762, 721, 658, 593.

P.f. (agua/metanol) = 228.4 – 230.6 °C. (Literatura: 225 – 229 °C).³³⁰

Anhídrido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**178**).^{329a}



Se disolvió ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**181**) (500 mg, 2.90 mmol) en anhídrido acético (13 mL) y se calentó a 140 °C durante 24 horas. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida y el sólido marrón pálido obtenido se purificó mediante recristalización en tolueno, obteniéndose 381 mg (85 %) de producto como un sólido amarillo pálido en cristales.

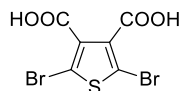
^1H -RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.09 (s, 2H, *Th*).

^{13}C -RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 159.3 (O=C-O-C=O), 135.3, 128.5.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3112, 3102, 1850, 1803, 1775, 1619, 1511, 1483, 1405, 1217, 1087, 899, 818, 722, 596.

P.f. (tolueno) = 144.0 – 146.1 °C. (Literatura: 144.5 – 146.5 °C).^{329a}

Ácido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico (**182**).²⁹³



Se suspendió ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico (**181**) (710 mg, 4.12 mmol) sobre ácido acético glacial (7 mL). A continuación, se añadió bromo gota a gota (1.3 mL, 24.7 mmol) y se mantuvo con agitación durante 24 horas. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución saturada de bisulfito sódico hasta la desaparición del color rojo. El

³³⁰ K.-Y. Tserng, L. Bauer. *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 172-175.

precipitado formado se aisló por filtración y se lavó con abundante agua fría. Finalmente, el sólido obtenido se purificó mediante recristalización en agua, obteniéndose 913 mg (67 %) de **182** como un sólido blanco en escamas.

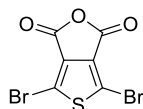
^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 13.7 (sa, 2H, -COOH).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ = 162.6 (-COOH), 135.2, 114.5.

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = Banda ancha 3650-2650 (-OH), banda ancha 2600-2300 (-OH), 1699 (C=O), 1525, 1470, 1415, 1349, 1254, 1080, 927, 862, 790, 713, 694, 596.

P.f. (agua) = 224.7 – 226.7 °C.

Anhídrido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico (**179**).²⁹¹



Se disuelve ácido 2,5-dibromotiofeno-3,4-dicarboxílico (**182**) (910 mg, 2.76 mmol) en anhídrido acético (39 mL) y se calentó a 85 °C durante 2 horas. A continuación se eliminó el disolvente a presión reducida, obteniéndose 832 mg (97 %) de producto como un sólido blanco en cristales.

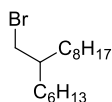
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ = 154.5 (O=C-O-C=O), 134.1, 117.7.

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2038, 1874, 1840 (C=O), 1768 (C=O), 1550, 1521, 1373, 1344, 1172, 1107, 937, 872, 737, 668, 625.

P.f. (anhídrido acético) = 185.3 – 186.4 °C. (Literatura: 189.4 °C).²⁹¹

I.4.2.2.1.1.2 Síntesis de 4,5-diamino-N-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (**177**).

1-Bromo-2-hexildecano (**184**).



A temperatura ambiente se disolvieron 17.29 g de tetrabromuro de carbono (52.14 mmol) en 80 mL de diclorometano. A continuación, se añadieron 9.71 g de 2-hexil-decanol (**183**) (40.12 mmol) y la mezcla se enfrió a 0 °C en hielo/agua. Mientras la mezcla incolora se enfriaba, se disolvieron 14.68 g de trifenilfosfina (55.97 mmol) en 20 mL de diclorometano y se añadieron gota a gota a la disolución anterior, obteniéndose una disolución color crema. Posteriormente, se mantuvo la reacción a 0 °C durante 45

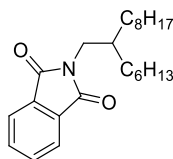
minutos, produciéndose un cambio de color de la disolución a blanca. Transcurrido ese tiempo, se dejó la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora y media. Posteriormente, se lavó con 160 mL de mezcla éter/hexano (1:4) para eliminar el exceso de trifenilfosfina, formándose un precipitado anaranjado que se filtró a través de gel de sílice y se lavó con hexano (2 x 50mL). Después, se eliminó el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillento que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano), obteniéndose 10.78 g (88 %) de 1-bromo-2-hexildecano (**184**) como un aceite incoloro.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3.44 (d, $J=4.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 1.60 – 1.56 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.33 – 1.26 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 39.9, 39.6, 32.7, 32.1, 32.0, 29.9, 29.7, 29.6, 29.5, 26.7, 26.6, 22.9, 22.8, 14.3 ($-\text{CH}_3$), 14.2 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 2956, 2922, 2853, 1464, 1378, 1233, 722, 670, 653, 622.

N-(2-hexildecil)ftalimida (**185**).²⁹⁶



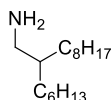
Ftalimida potásica (6.07 g, 32.76 mmol) y éter 18-corona-6 (8.7 g, 32.76 mmol) fueron añadidos a una disolución de 1-bromo-2-hexildecano (**184**) (4.995 g, 16.38 mmol) en 150 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra. La mezcla se agitó a 100 °C durante 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se disolvió en agua. Posteriormente, se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con 100 mL de disolución acuosa de NaOH 2N y con una disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Finalmente, se secó sobre MgSO_4 anhidro y se concentró bajo presión reducida. El aceite amarillo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano/diclorometano 1:1), proporcionando el producto como un aceite amarillo pálido (5.53 g, 91 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.86-7.81 (m, 2H, *Ph*), 7.74-7.69 (m, 2H, *Ph*), 3.57 (d, $J = 7.27$ Hz, 2H, N-CH_2-), 1.94-1.80 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.45-1.13 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.92-0.80 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 168.9 (O=C-N-C=O), 133.9, 132.3, 123.3, 42.4 (N-CH_2-), 37.1 (CH_{Pte}), 32.0, 31.9, 31.6, 30.1, 29.8, 29.7, 29.4, 26.4, 26.3, 22.8, 22.7, 14.3 ($-\text{CH}_3$), 14.2 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 2954, 2923, 2854, 1773, 1710 (C=O), 1615, 1466, 1435, 1395, 1361, 1332, 1188, 1171, 1157, 1069, 919, 890, 791, 720, 712, 694, 625, 565, 529.

2-Hexildecil-1-amina (186).²⁹⁶



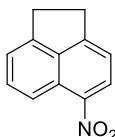
Se disolvió N-(2-hexildecil)ftalimida (**185**) (5.53 g, 14.88 mmol) en 120 mL de metanol y se calentó a reflujo. Seguidamente se adicionó gota a gota hidrazina monohidratada (50-60 %) (2.2 mL, 44.65 mol) y se mantuvo con agitación durante 2 horas, controlando la finalización de la reacción por CCF. Después de la desaparición de la imida de partida, se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo se disolvió en 100 mL de diclorometano y se lavó con disolución acuosa de NaOH 2M (2 x 50 mL). Las fases acuosas se combinaron y se extrajeron con diclorometano (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con brine (2 x 50 mL) y se secaron sobre MgSO_4 . Finalmente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose **186** como un aceite amarillo (3.184 g, 89 %) que se utilizó en la síntesis posterior sin purificación adicional.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.59 (d, J = 4.26 Hz, 2H, N- CH_2 -), 1.41-1.33 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.32-1.13 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.92-0.80 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 45.4 (N- CH_2 -), 41.0 (CH_{Pte}), 32.0, 31.7, 30.2, 29.9, 29.8, 29.5, 26.9, 26.8, 22.8, 14.2 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 3382 ($-\text{NH}_2$), 3300 ($-\text{NH}_2$), 2955, 2921, 2853, 1618, 1465, 1378, 1302, 1069, 776, 722, 597.

5-Nitroacenafteno (188).²⁹⁷



Sobre una disolución de acenafteno (**187**) (1.0 g, 6.5 mmol) en 13 mL de anhídrido acético a 10 °C se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado al 60% (0.6 mL). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a esa temperatura durante 5 horas. A continuación, el precipitado formado se filtró y se lavó con hexano. La purificación final se llevó a cabo mediante cromatografía en columna (gel sílice flash,

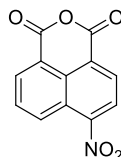
hexano/diclorometano 1:1), proporcionando el producto como un sólido amarillo (1.11 g, 86 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.65-8.54 (m, 1H, *Naft*), 8.53-8.39 (m, 1H, *Naft*), 7.81-7.60 (m, 1H, *Naft*), 7.54-7.40 (m, 1H, *Naft*), 7.39-7.28 (m, 1H, *Naft*), 3.67-3.21 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 155.8, 146.5, 139.8, 131.8, 127.5, 121.2, 119.8, 117.7, 30.5 ($-\text{CH}_2-$), 30.4 ($-\text{CH}_2-$).

P.f. (hexano/diclorometano) = 100.8 – 102.3 °C. (Literatura: 101 – 102.2 °C).³³¹

Anhídrido 4-nitro-1,8-naftálico (**189**).²⁹⁸



Sobre una disolución con agitación de dicromato sódico (15.0 g, 50.2 mmol) en ácido acético (52 mL) se añadió 5-nitroacenafteno (**188**) (2.0 g, 10 mmol) disuelto en ácido acético (20 mL). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 10 horas. A continuación, la mezcla se adicionó sobre hielo (230 mL) y el precipitado formado se filtró y se lavó con agua hasta que el filtrado fue neutro. Finalmente, se secó a vacío obteniéndose **189** (1.44 g, 59%) como un sólido amarillo.

^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz): δ = 8.77 (dd, J = 8.72 Hz, J = 0.91 Hz, 1H, *Naft*), 8.67 (dd, J = 7.35 Hz, J = 0.91 Hz, 1H, *Naft*), 8.64 (d, J = 8.04 Hz, 1H, *Naft*), 8.57 (d, J = 8.04 Hz, 1H, *Naft*), 8.13 (dd, J = 8.72 Hz, J = 7.35 Hz, 1H, *Naft*).

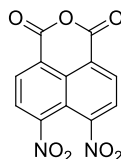
^{13}C -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz): δ = 160.1 (C- NO_2), 159.5 (O=C-O-C=O), 149.5, 133.2, 131.0, 130.6, 130.3, 129.8, 124.4, 124.1, 122.8, 120.1.

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3080, 2924, 2853, 1788 (C=O), 1757 (C=O), 1711, 1626, 1596 (C=C), 1584 (C=C), 1527 (C- NO_2), 1463 (C=C), 1414, 1364, 1342 (C- NO_2), 1304, 1224, 1209, 1192, 1161, 1144, 1103, 1042, 976, 873, 826, 787, 756, 722, 704, 575, 556.

P.f. (agua) = 226.8 – 228.2 °C. (Literatura: 228 – 229 °C).³³²

³³¹ A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, F. Afshar Taromi. *Dyes and Pigments*, **2006**, 69, 79-92.

³³² a) L. A. Jones, C. T. Joyner, H. K. Kim, R. A. Kyff. *Can. J. Chem.*, **1970**, 48, 3132-3135. b) I. Honda, M. Okazaki. *J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan*, **1950**, 7, 25.

Anhídrido 4,5-dinitro-1,8-naftálico (190).²⁹⁹

Se añadió gota a gota una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (4.5 mL), ácido nítrico concentrado (3.4 mL) y ácido nítrico fumante (2.7 mL) sobre una disolución de 4-nitro-1,8-anhídrido naftálico (**189**) (1.33 g, 5.48 mmol) en ácido sulfúrico concentrado (10 mL) a 0 °C durante 30 min. Después de la adición, la mezcla se calentó a 70 °C durante 2 horas, se enfrió a temperatura ambiente y se vertió sobre hielo (100 mL). El precipitado resultante se filtró, se secó, y se recrystalizó en una mezcla de ácido acético y tolueno (1: 1 v / v) para dar el producto como un sólido amarillo en agujas (0.7 g, 44 %).

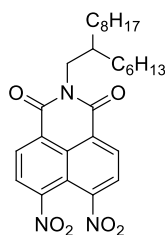
¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 8.79 (d, J = 7.99 Hz, 2H, *Naft*), 8.74 (d, J = 7.99 Hz, 2H, *Naft*).

¹³C-RMN (DMSO-d₆, 75 MHz): δ = 158.8 (C-NO₂), 147.4 (O=C-O-C=O), 132.5, 131.5, 127.9, 124.8, 114.1.

EM (IE): (m/z) = 288 (M⁺).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3110, 3076, 3047, 2895, 1795 (C=O), 1759 (C=O), 1628, 1597 (C=C), 1579 (C=C), 1543 (C-NO₂), 1458 (C=C), 1390, 1370, 1348 (C-NO₂), 1322, 1283, 1220, 1172, 1156, 1122, 1040, 1020, 978, 929, 876, 837, 814, 786, 742, 719, 691, 633.

P.f. (ácido acético/tolueno) = 324.1 – 326.2 °C. (Literatura: 324 – 326 °C).³³²

4,5-Dinitro-*N*-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (191).

Una suspensión de anhídrido 4,5-dinitro-1,8-naftálico (**190**) (1.0 g, 3.47 mmol) en ácido acético glacial (50 mL) se calentó a 135 °C. A continuación, se añadió gota a gota 2-hexildecil-amina (**186**) (1.09 g, 4.51 mmol) y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 48 horas. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo se disolvió en diclorometano (100 mL). A continuación, se lavó con disolución acuosa de ácido clorhídrico al 10 % (50 mL), disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (50 mL), brine (50 mL) y agua. Finalmente, se secó sobre MgSO₄ y se eliminó el disolvente a

presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano / hexano 3:7) para proporcionar **191** como un sólido amarillo pálido (1.381 g, 78 %).

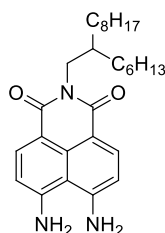
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.82 (d, J = 8.03 Hz, 2H, *Naft*), 8.46 (d, J = 8.03 Hz, 2H, *Naft*), 4.12 (d, J = 7.30 Hz, 2H, N- CH_2 -), 2.03-1.90 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.45-1.17 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.89-0.78 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 162.1 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 148.7 ($\text{C}-\text{NO}_2$), 131.9, 130.1, 126.7, 126.6, 115.8, 45.4 (N- CH_2 -), 36.8 (CH_{Pte}), 32.0, 31.9, 31.7, 30.1, 29.8, 29.7, 29.4, 26.5, 22.8, 22.7, 14.3 ($-\text{CH}_3$), 14.2 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 3108, 3077, 2925, 2855, 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1669 ($\text{C}=\text{O}$), 1626 ($\text{C}=\text{C}$), 1588 ($\text{C}=\text{C}$), 1539 ($\text{C}-\text{NO}_2$), 1462 ($\text{C}=\text{C}$), 1437, 1399, 1344 ($\text{C}-\text{NO}_2$), 1233, 1179, 1107, 955, 877, 837, 749, 653.

P.f. (diclorometano / hexano) = 118.9 – 120.5 °C.

4,5-Diamino-*N*-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (**177**).^{299a}



Sobre una disolución de 4,5-dinitro-*N*-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (**191**) (600 mg, 1.17 mmol) en etanol absoluto (10 mL) se añadió Pd (C) (10%, 36 mg) bajo atmósfera de hidrogeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas, obteniéndose una disolución verde que se filtró a través de Celita para eliminar el catalizador. Posteriormente, el filtrado se concentró a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano), proporcionando el producto como un sólido amarillo (421 mg, 79 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.37 (d, J = 8.12 Hz, 2H, *Naft*), 6.77 (d, J = 8.12 Hz, 2H, *Naft*), 5.10 (bs, 4H, $-\text{NH}_2$), 4.05 (d, J = 7.36 Hz, 2H, N- CH_2 -), 2.05-1.91 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.43-1.14 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.89-0.77 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

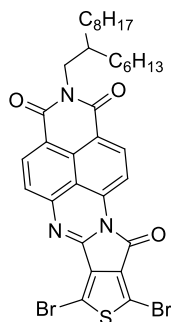
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 164.9 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 151.5 ($\text{C}-\text{NO}_2$), 133.8, 132.4, 113.6, 112.2, 112.1, 44.3 (N- CH_2 -), 36.7 (CH_{Pte}), 32.1, 32.0, 31.9, 31.8, 30.2, 29.9, 29.7, 29.4, 26.8, 26.7, 22.8, 22.7, 14.3 ($-\text{CH}_3$), 14.2 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 3401 ($-\text{NH}_2$), 3320 ($-\text{NH}_2$), 3228, 2924, 2854, 1661 ($\text{C}=\text{O}$), 1622 ($\text{C}=\text{O}$), 1568 ($\text{C}=\text{C}$), 1462 ($\text{C}=\text{C}$), 1428, 1396, 1346, 1276, 1245, 1195, 1152, 1119, 1060, 967, 844, 816, 748, 635, 593.

P.f. (diclorometano) = 171.4 – 173 °C.

I.4.2.2.1.1.3 Síntesis de NAI-1T-Br₂.

NAI-1T-Br₂.



Bajo atmósfera de argón se disolvió 4,5-diamino-*N*-2-hexildecilnaftaleno-1,8-dicarboximida (**177**) (100 mg, 0.3 mmol) en ácido acético glacial (10 mL). A continuación, se añadió anhídrido 2,5-dibromo-3,4-tiofenodicarboxílico (**179**) (92 mg, 0.3 mmol) y se calentó a reflujo durante 3 días, añadiendo pequeñas porciones de 20 mg de 2,5-dibromo-3,4-tiofenodicarboxílico (**179**) cada día. Pasado ese tiempo, se dejó que el crudo de reacción alcance la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida, obteniéndose un sólido naranja, que se lavó con metanol y hexano caliente. Finalmente, el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano/hexano 9:1), obteniéndose el producto como un sólido naranja (94 mg, 52 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, 45 °C): δ = 8.65-8.56 (m, 3H, *Naft*), 7.66 (dd, *J* = 7.92 Hz, *J* = 1.04 Hz, 1H, *Naft*), 4.12 (d, *J* = 7.25 Hz, 2H, N-CH₂-), 2.06-1.95 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.44-1.17 (m, 24H, -CH₂-), 0.92-0.80 (m, 6H, -CH₃).

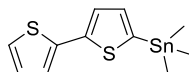
HR-EM (MALDI-TOF): (*m/z*) = 726.1031 (M+H)⁺ (Teórico: 726.0995).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2958, 2923, 2854, 1731 (C=O), 1685 (C=O), 1647 (C=N), 1617 (C=C), 1589 (C=C), 1525 (C=C), 1460 (C=C), 1429, 1393, 1343, 1260, 1167, 1098, 1075, 1024, 954, 864, 799, 719, 664.

P.f. (diclorometano/hexano) = 280.2 – 281.6 °C.

I.4.2.2.1.2 Síntesis de [2,2'-bitiofen]-5-iltrimetilstannano (**176**).

[2,2'-Bitiofen]-5-iltrimetilstannano (**176**).³⁰⁰



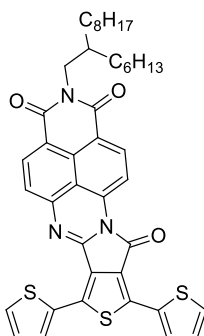
Bajo atmósfera de argón se añadió lentamente gota a gota BuLi (1.6 M, 1.23 mmol, 0.77 mL) sobre una disolución de 2,2'-bitiofeno (**192**) (200 mg, 1.20 mmol) en 15 mL de tetrahidrofurano anhidro a -78 °C. Después de la adición, se mantuvo la temperatura durante 4 horas y se adicionó ClSnMe₃ (287 mg, 1.44 mmol) disuelto en 3 mL de tetrahidrofurano anhidro a -78 °C. Posteriormente, se dejó que la reacción alcanzara lentamente la temperatura ambiente y se mantuvo durante 24 horas. A continuación, se vertió el crudo sobre agua, se extrajo con dietiléter, se lavó con agua y se secó sobre MgSO₄ anhidro. La fase orgánica se concentró a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (alúmina básica, hexano) y posterior destilación a vacío (0.01 torr, 105 °C) obteniéndose 183 mg (46 %) del compuesto **176** como un aceite amarillo.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.28 (d, J = 3.43 Hz, 1H, *Th*), 7.19 (dd, J = 5.04 Hz, J = 1.10 Hz, 1H, *Th*), 7.17 (d, J = 3.66 Hz, J = 1.19 Hz, 1H, *Th*), 7.09 (d, J = 3.43 Hz, 1H, *Th*), 7.01 (dd, J = 5.04 Hz, J = 3.66 Hz, 1H, *Th*), 0.39 (s, 9H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 143.0 (*Th*), 137.7 (*Th*), 137.5 (*Th*), 136.0 (*Th*), 127.9, 125.2, 124.3, 123.7 (*Th*), -8.1 (SnMe₃).

I.4.2.2.1.3 Síntesis de los sistemas moleculares NAI-3T y NAI-5T.

NAI-3T.



Bajo atmósfera de argón se disolvieron **NAI-1T-Br₂** (70 mg, 0.096 mmol) y 2-(tributylestannil)tifeno (**175**) (108 mg, 0.29 mmol) en 14 mL de tolueno y 2.1 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidros. A continuación, se purgó la mezcla con argón durante 20

minutos y se añadió $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (4 mg) y $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (8 mg). La mezcla se calentó a 115 °C durante 24 horas. El crudo se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. Posteriormente, se suspendió en metanol, se calentó a reflujo durante 10 min y se filtró. El sólido obtenido se lavó con hexano caliente y finalmente se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano/éter dietílico 98:2), obteniéndose 47 mg (67 %) de **NAI-3T** como un sólido rojo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.47 (d, J = 8.27 Hz, 1H, *Naft*), 8.41-8.34 (m, 2H, *Naft*), 8.21 (dd, J = 3.72 Hz, J = 0.80 Hz, 1H, *Th*), 7.91 (dd, J = 3.72 Hz, J = 0.80 Hz, 1H, *Th*), 7.46 (dd, J = 5.08 Hz, J = 0.80 Hz, 1H, *Th*), 7.39 (d, J = 8.27 Hz, 1H, *Naft*), 7.37 (dd, J = 5.08 Hz, J = 0.80 Hz, 1H, *Th*), 7.09 (dd, J = 4.91 Hz, J = 3.91 Hz, 1H, *Th*), 7.02 (dd, J = 4.91 Hz, J = 3.91 Hz, 1H, *Th*), 4.04 (d, J = 7.22 Hz, 2H, N- CH_2 -), 2.02-1.91 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.43-1.18 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.90-0.78 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

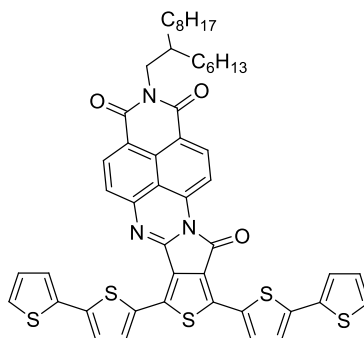
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.6, 163.5, 157.9, 145.7, 144.3, 138.7, 136.5, 135.6, 133.2, 132.5, 131.9, 130.9, 130.4, 129.6, 129.2, 128.5, 128.2, 126.1, 125.0, 121.0, 118.1, 117.1, 115.5, 109.1, 44.5, 36.9, 32.1, 31.9, 30.4, 30.0, 29.8, 29.5, 26.6, 25.8, 22.9, 14.3.

HR-EM (MALDI-TOF): (m/z) = 734.2543 ($\text{M}+\text{H}$)⁺ (Teórico: 734.2539).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 3083, 2924, 2853, 1725 (C=O), 1693 (C=O), 1654 (C=N), 1586 (C=C), 1542 (C=C), 1505 (C=C), 1460 (C=C), 1421, 1391, 1341, 1259, 1233, 1165, 1105, 1065, 1027, 911, 848, 816, 748, 724, 699, 664.

P.f. (diclorometano/éter dietílico) = 227.9 – 229.7 °C.

NAI-5T.



Bajo atmósfera de argón se disolvieron **NAI-1T-Br₂** (70 mg, 0.096 mmol) y (2,2'-bitiofen)-5-iltrimetilestannano (**176**) (96 mg, 0.29 mmol) en 14 mL de tolueno y 2.1 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidros. A continuación, se purgó la mezcla con argón durante 20 minutos y se añadió $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (4 mg) y $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (8 mg). La mezcla se calentó a 115 °C durante 24 horas. El crudo se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. Posteriormente, se suspendió en metanol, se calentó a reflujo durante 10 min y se filtró. El sólido obtenido se lavó con hexano caliente y finalmente se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash,

diclorometano/éter dietílico 95:5), para dar 30 mg (35 %) de **NAI-5T** como un sólido de color burdeos.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.13 (d, J = 8.24 Hz, 1H, *Naft*), 8.12 (d, J = 7.79 Hz, 1H, *Naft*), 8.05 (d, J = 8.24 Hz, 1H, *Naft*), 7.71 (d, J = 3.83 Hz, 1H, *Th*), 7.22 (d, J = 3.83 Hz, 1H, *Th*), 7.10 (dd, J = 4.93 Hz, J = 0.84 Hz, 1H, *Th*), 7.03 (d, J = 7.79 Hz, 1H, *Naft*), 6.96 (dd, J = 4.93 Hz, J = 0.84 Hz, 1H, *Th*), 6.81 (dd, J = 4.93 Hz, J = 3.63 Hz, 1H, *Th*), 6.73 (d, J = 3.25 Hz, 1H, *Th*), 6.66 (dd, J = 4.93 Hz, J = 3.63 Hz, 1H, *Th*), 6.52 (d, J = 3.25 Hz, 1H, *Th*), 6.39 (t, J = 3.63 Hz, 2H, *Th*), 3.75 (d, J = 6.93 Hz, 2H, N-CH₂-), 1.90-1.78 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.42-1.17 (m, 24H, -CH₂-), 0.93-0.82 (m, 6H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 175 MHz): δ = 163.6, 163.4, 157.8, 145.4, 144.5, 141.5, 140.9, 137.5, 136.5, 135.6, 134.2, 133.2, 133.1, 131.9, 131.2, 130.5, 129.9, 128.5, 128.0, 127.9, 126.2, 125.9, 125.6, 124.9, 124.8, 124.3, 123.9, 123.7, 120.9, 118.0, 117.0, 115.6, 109.1, 44.4, 36.9, 32.1, 32.0, 31.9, 31.8, 30.4, 30.1, 29.8, 29.5, 26.6, 26.5, 25.8, 22.9, 22.8, 22.7, 14.3.

HR-EM (MALDI-TOF): (m/z) = 898.2296 ($\text{M}+\text{H}$)⁺ (Teórico: 898.2294).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3074, 2923, 2853, 1722 (C=O), 1692 (C=O), 1654 (C=N), 1584 (C=C), 1527 (C=C), 1439, 1389, 1338, 1224, 1165, 1105, 1067, 1026, 980, 847, 804, 754, 723, 691.

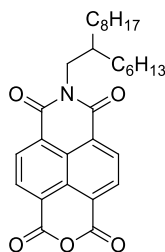
P.f. (diclorometano/éter dietílico) = 209.5 – 211.4 °C.

I.4.2.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.

I.4.2.2.2.1 Síntesis NDI-1T-Br₂.

I.4.2.2.2.1.1 Síntesis de N-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**193**).

N-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**193**).^{299a,302}



Bajo atmósfera de argón se suspendió anhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (**196**) (1.5 g, 5.6 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (49 mL). A continuación, se purgo la disolución con argón durante 15 minutos y se calentó a 140 °C durante 1.5 horas. Pasado ese tiempo, se añadió gota a gota una disolución de 2-hexildecil amina (**186**) (1.35 g, 5.6 mmol) en 5 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra y se mantuvo la reacción a 140

°C durante 24 horas. El crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se dejó reposar a -20 °C durante 2 horas, precipitando la diimida, la cual se filtró. A continuación, se eliminó a presión reducida el disolvente del filtrado, se redisolvió en la mínima cantidad de acetona en caliente y se mantuvo a -20 °C durante 12 horas, precipitando más diimida. Después se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida del filtrado. Finalmente, el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano), proporcionando el producto como un sólido amarillo pálido (1.09 g, 40 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.82 (s, 4H, *Naft*), 4.14 (d, 2H, N-CH₂-), 2.05-1.91 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.46-1.15 (m, 24H, -CH₂-), 0.90-0.80 (m, 6H, -CH₃).

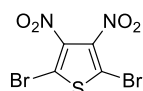
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 162.7 (O=C-N-C=O), 159.0 (O=C-O-C=O), 133.3, 131.4, 129.0, 128.0, 127.0, 122.9, 45.3 (N-CH₂-), 36.7 (CH_{Pte}), 32.0, 31.9, 31.7, 30.1, 29.8, 29.7, 29.4, 26.5, 26.4, 22.8, 22.7, 14.3 (-CH₃), 14.2 (-CH₃).

FTIR (diclorometano): ν (cm⁻¹) = 3085, 2955, 2926, 2855, 1787 (C=O), 1744 (C=O), 1710 (C=O), 1670, 1626 (C=C), 1583 (C=C), 1517 (C=C), 1451 (C=C), 1377, 1335, 1283, 1241, 1191, 1174, 1152, 1105, 1024, 879, 812, 764, 707, 611, 561.

P.f. (diclorometano) = 110.3 – 111.7 °C.

I.4.2.2.1.2 Síntesis de 3,4-diaminotiofeno (194).

2,5-Dibromo-3,4-dinitrotiofeno (198).³⁰³



Se adicionó gota a gota 2,5-dibromotiofeno (**197**) (4.78 g, 20 mmol) sobre mezcla sulfonítrica (6.4 mL de HNO₃ fumante, 12.8 mL de H₂SO₄ fumante y 8.4 mL de H₂SO₄ concentrado) a 0°C y se dejó reaccionar a esa temperatura durante 3.5 horas. A continuación, el crudo se vertió sobre hielo y el precipitado formado se aisló por filtración lavando con abundante agua fría. Finalmente, el sólido obtenido se purificó mediante recristalización en metanol, obteniéndose 3.93 g (60 %) de **198** como un sólido amarillo.

¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ = 159.7 (C-NO₂), 113.7 (C-Br).

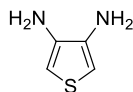
EM (IE): (*m/z*) = 332 (M⁺).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1546 (C-NO₂), 1501 (C=C), 1454 (C=C), 1405, 1390, 1345 (C-NO₂), 1317, 1082, 937, 900, 802, 749, 736.

P.f. (metanol) = 135 – 136 °C. (Literatura: 134 – 135 °C).³³³

³³³ R. Mozingo, S. A. Harris, D. E. Wolf, C. E. Hoffhine, N. R. Easton, K. Folkers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 2092-2095.

3,4-Diaminotiofeno (**194**).³⁰⁴



Se molieron 2.7 g de 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**198**) (8.1 mmol) a un polvo fino utilizando un mortero de ágata y se suspendieron en HCl concentrado (58 mL) enfriado mediante un baño de agua-hielo. Posteriormente, se añadió lentamente estaño (6.8 g, 57.6 mmol) manteniendo la temperatura por debajo de 15-20 °C. Después de la adición, la mezcla se agitó hasta la completa desaparición del estaño y se mantuvo a 4°C durante 12 horas. La sal formada se aisló por filtración a vacío y se lavó con éter dietílico y acetonitrilo hasta que el lavado fue incoloro, proporcionando 1.5 g de un sólido blanco. Posteriormente, el sólido se disolvió en agua y se añadió gota a gota una disolución acuosa de KOH 0.89 M hasta alcanzar un pH de 7-8. La mezcla se extrajo con acetato de etilo, se secó sobre sulfato sódico anhidro y se concentró a vacío sin calefacción, obteniéndose 732 mg (79 %) de **194** como un sólido cristalino blanco.

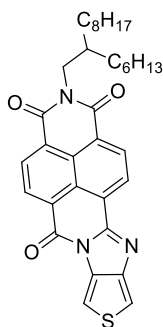
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.16 (s, 2H, *Th*), 3.36 (br s, 4H, -NH₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 137.2 (C-NH₂), 101.7.

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3358 (-NH₂), 3284 (-NH₂), 3092, 1608 (C=C), 1569 (C=C), 1479 (C=C), 1446 (C=C), 1332, 1261, 1205, 1135, 882, 858, 784, 708, 649, 599, 545, 471.

I.4.2.2.1.3 Síntesis de NDI-1T-Br₂.

NDI-1T (**195**).



Se disolvió 3,4-diaminotiofeno (**194**) (122 mg, 1.07 mmol) en ácido acético glacial (30 mL) bajo atmósfera de argón. Sobre esta disolución se añadió *N*-(2-hexildecil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**193**) (440 mg, 1.07 mmol) y se calentó a 120 °C durante 24 horas. El crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se redisolvió en diclorometano y se filtró a través de Celita. El filtrado naranja se lavó con disolución

saturada de bicarbonato sódico y brine. Se secó sobre sulfato sódico anhidro y se concentró a vacío. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano), obteniéndose un sólido naranja (336 mg, 66 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.82 (sistema AB, J_{AB} = 7.6 Hz, 2H, *Naft*), 8.80 (sistema AB, J_{AB} = 7.7 Hz, 2H, *Naft*), 4.14 (d, J = 7.32 Hz, 2H, N-CH₂-), 2.06-1.94 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.48 - 1.16 (m, 24H, -CH₂-), 0.90-0.79 (m, 6H, -CH₃).

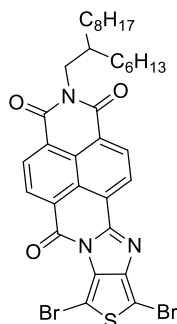
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.3 (C=O), 163.2 (C=O), 157.5 (C=O), 154.8 (C=N), 149.5, 133.5, 131.6, 131.3, 130.8, 127.7, 127.6, 127.2, 126.9, 126.1, 125.2, 109.6, 103.8, 45.1 (N-CH₂-), 36.8 (CH_{Pte}), 32.0, 31.9, 30.2, 29.9, 29.7, 29.4, 26.6, 22.8, 14.3 (-CH₃), 14.2 (-CH₃).

EM (FAB): (m/z) = 539.73 (M^+).

FTIR (diclorometano): ν (cm^{-1}) = 3091, 2957, 2924, 2853, 1697 (C=O), 1655 (C=N), 1614 (C=C), 1587 (C=C), 1509 (C=C), 1464 (C=C), 1401, 1378, 1338, 1297, 1237, 1174, 1084, 986, 866, 809, 763, 719.

P.f. (diclorometano) = 223.6 – 225 °C.

NDI-1T-Br₂.



Sobre una disolución del compuesto **NDI-1T (195)** (263 mg, 0.462 mmol) en THF (75 mL) se añadió NBS (206 mg, 1.15 mmol) en ausencia de luz. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado este tiempo, se añadió diclorometano (100 mL) y la mezcla se lavó con agua (3 x 40 mL) y una disolución saturada de cloruro sódico (2 x 40 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y finalmente se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano) obteniéndose 311 mg (93 %) del compuesto dibromado **NDI-1T-Br₂**.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.85 (sistema AB, J_{AB} = 7.8 Hz, 2H, *Naft*), 8.83 (sistema AB, J_{AB} = 7.7 Hz, 2H, *Naft*), 4.14 (d, J = 7.26 Hz, 2H, -N-CH₂-), 2.05-1.93 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.48 - 1.16 (m, 24H, -CH₂-), 0.90-0.78 (m, 6H, -CH₃).

HR-EM (MALDI-TOF): (m/z) = 726.1014 ($\text{M}+\text{H}$)⁺ (Teórico: 726.0995).

FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3076, 2923, 2852, 1706 (C=O), 1662 (C=N), 1599 (C=C), 1578 (C=C), 1509 (C=C), 1460 (C=C), 1440, 1400, 1373, 1344, 1284, 1236, 1157, 1102, 968, 875, 794, 759, 729, 624, 580.

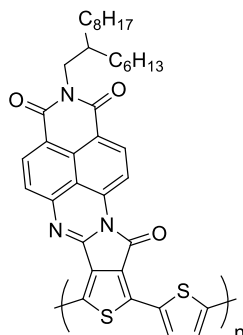
P.f. (diclorometano) = 269.7 – 271.2 °C.

I.4.2.2.2 Síntesis de copolímeros con espaciador amidina de tipo I y II.

Método general para la síntesis química de polímeros.³⁰⁵

El derivado bromado **NAI-1T-Br₂** ó **NDI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol) junto con el correspondiente derivado estannilado **199**, **200** ó **201** (0.14 mmol) fueron disueltos en 20 mL de tolueno y 3 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidros y desoxigenados. Posteriormente, se purgó la mezcla con argón durante 20 min. A continuación, se añadió Pd(dba)₂ (6 mg, 0.01 mmol) y P(*o*-tol)₃ (12 mg, 0.04 mmol) y la mezcla se calentó lentamente a reflujo, manteniéndose con agitación durante 4 días. Al final de la polimerización, se llevaron a cabo las reacciones de terminación de las cadenas. En la primera, se añadió una disolución de 2-tributylestanniltiofeno (0.1 mL, 0.32 mmol), Pd(dba)₂ (3 mg, 0.005 mmol) y P(*o*-tol)₃ (6 mg, 0.02 mmol) en 3 mL de tolueno anhidro desoxigenado. En la segunda, se añadió una disolución de bromobenceno (0.15 mL, 1.43 mmol), Pd(dba)₂ (3 mg, 0.005 mmol) y P(*o*-tol)₃ (6 mg, 0.02 mmol) en 3 mL de tolueno anhidro desoxigenado. Cada reacción de terminación requirió 12 horas. Después se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo se disolvió en 6 mL de tolueno y se precipitó en 100 mL de una disolución de metanol y HCl concentrado (20:1, v/v). El sólido obtenido se filtró y posteriormente se purificó por sucesivas extracciones Soxhlet con metanol, acetona y hexano. Finalmente, se secó a vacío a 100 °C durante 6 horas.

Poli-NAI-2T.



Seguendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NAI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 2,5-Bis-trimetilestanniltiofeno (**199**) (57 mg, 0.14 mmol). Sólido color morado. Rendimiento (83 mg, 93 %).

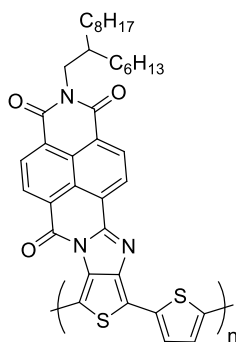
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 9.20-6.58 (m, 6H, *Naft*, *Th*), 4.40-3.80 (m, 2H, N-CH₂-), 2.16-1.90 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.88-1.03 (m, 24H, -CH₂-), 1.02-0.48 (m, 6H, -CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3078, 2952, 2924, 2853, 1725 (C=O), 1698 (C=O), 1657 (C=N), 1587 (C=C), 1508 (C=C), 1457 (C=C), 1428, 1394, 1381, 1340, 1239, 1221, 1166, 1108, 1071, 981, 854, 822, 806, 779, 756, 726, 665, 628.

GPC (THF, vs. PS): *M_n*: 85766 g/mol; *M_w*: 322513 g/mol; Pd: 3.76.

Anal. calcd. para C₃₈H₃₉N₃O₃S₂: C, 70.23 %; H, 6.05 %; N, 6.47 %; S, 9.87 %.
Encontrado: C, 68.50 %; H, 5.61 %; N, 5.85 %; S, 9.37 %.

Poli-NDI-2T.



Seguendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NDI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 2,5-Bis-trimetilestanniltiofeno (**199**) (57 mg, 0.14 mmol). Sólido color marrón rojizo. Rendimiento (87 mg, 97 %).

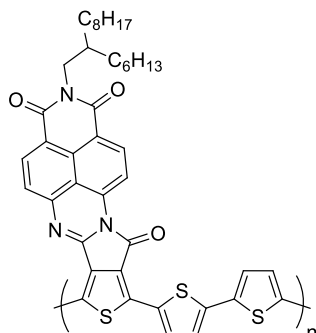
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 9.34-8.24 (m, 4H, *Naft*, *Th*), 7.65-6.75 (m, 2H, *Naft*, *Th*), 4.54-3.77 (m, 2H, N-CH₂-), 2.15-1.83 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.80-1.02 (m, 24H, -CH₂-), 1.00-0.55 (m, 6H, -CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3067, 2923, 2851, 1705 (C=O), 1665 (C=N), 1588 (C=C), 1510 (C=C), 1460 (C=C), 1441, 1401, 1373, 1333, 1289, 1243, 1171, 1079, 981, 873, 792, 761, 728, 623, 582.

GPC (THF, vs. PS): *M_n*: 43756 g/mol; *M_w*: 199916 g/mol; Pd: 4.57.

Anal. calcd. para C₃₈H₃₉N₃O₃S₂: C, 70.23 %; H, 6.05 %; N, 6.47 %; S, 9.87 %.
Encontrado: C, 69.13 %; H, 5.75 %; N, 6.16 %; S, 9.90 %.

Poli-NAI-3T.

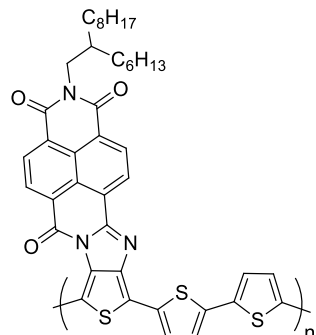


Siguiendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NAI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 5,5'-Bis(trimetilestannil)-2,2'-bitiofeno (**200**) (68 mg, 0.14 mmol). Sólido color morado. Rendimiento (96 mg, 95 %).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3062, 2922, 2851, 1723 (C=O), 1696 (C=O), 1656 (C=N), 1586 (C=C), 1427, 1393, 1376, 1339, 1239, 1221, 1165, 1107, 1067, 980, 853, 822, 805, 778, 755, 725, 665, 594.

Anal. calcd. para C₄₂H₄₁N₃O₃S₃: C, 68.91 %; H, 5.65 %; N, 5.74 %; S, 13.14 %. Encontrado: C, 67.39 %; H, 5.88 %; N, 5.09 %; S, 13.03 %.

Poli-NDI-3T.

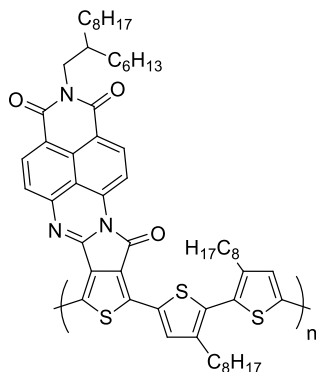


Siguiendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NDI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 5,5'-Bis(trimetilestannil)-2,2'-bitiofeno (**200**) (68 mg, 0.14 mmol). Sólido color marrón. Rendimiento (91 mg, 90 %).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3064, 2921, 2850, 1703 (C=O), 1663 (C=N), 1588 (C=C), 1507 (C=C), 1438, 1400, 1372, 1331, 1287, 1241, 1171, 1079, 977, 870, 835, 790, 759, 727, 620, 578.

Anal. calcd. para $C_{42}H_{41}N_3O_3S_3$: C, 68.91 %; H, 5.65 %; N, 5.74 %; S, 13.14 %.
Encontrado: C, 67.26 %; H, 5.91 %; N, 4.97 %; S, 13.02 %.

Poli-NAI-8C-3T.



Seguendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NAI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 5,5'-Bis(tri(n-butyl)estannil)-3,3'-dioctil-2,2'-bitiofeno (**201**) (99 mg, 0.14 mmol). Sólido color morado. Rendimiento (63 mg, 48 %).

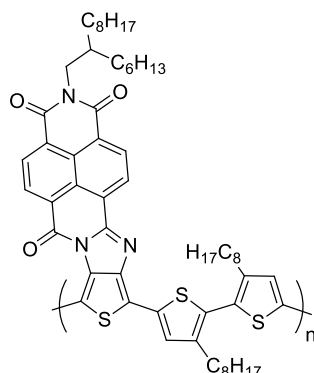
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 9.11-8.03 (m, 4H, *Naft*, *Th*), 7.64-6.82 (m, 2H, *Naft*, *Th*), 4.42-3.91 (m, 2H, N-CH₂-), 3.23-2.36 (m, 4H, *Th*-CH₂-), 2.16-1.91 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.90-1.06 (m, 48H, -CH₂-), 1.04-0.57 (m, 12H, -CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2924, 2853, 1733 (C=O), 1693 (C=O), 1653 (C=N), 1584 (C=C), 1511 (C=C), 1455 (C=C), 1430, 1386, 1342, 1242, 1168, 1135, 1102, 1067, 961, 854, 822, 757, 725, 696, 661, 627.

GPC (THF, vs. PS): M_n : 15725 g/mol; M_w : 63192 g/mol; Pd: 4.019.

Anal. calcd. para $C_{58}H_{73}N_3O_3S_3$: C, 72.84 %; H, 7.69 %; N, 4.39 %; S, 10.06 %.
Encontrado: C, 71.26 %; H, 7.84 %; N, 3.89 %; S, 9.90 %.

Poli-NDI-8C-3T.



Siguiendo el método general de síntesis química de polímeros, la polimerización se llevó a cabo: **NDI-1T-Br₂** (100 mg, 0.14 mmol); 5,5'-Bis(tri(n-butyl)estannil)-3,3'-dioctil-2,2'-bitiofeno (**201**) (99 mg, 0.14 mmol). Sólido color verde oscuro. Rendimiento (102 mg, 78 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 9.10-8.35 (m, 4H, *Naft*), 7.72-7.35 (m, 1H, *Th*), 7.20-6.95 (m, 1H, *Th*), 4.47-3.75 (m, 2H, N-CH₂-), 2.92-2.36 (m, 4H, *Th*-CH₂-), 2.13-1.90 (m, 1H, CH_{Pte}), 1.88-1.02 (m, 48H, -CH₂-), 1.00-0.46 (m, 12H, -CH₃).

FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2924, 2853, 1706 (C=O), 1667 (C=N), 1588 (C=C), 1512 (C=C), 1460 (C=C), 1402, 1374, 1334, 1292, 1248, 1201, 1081, 983, 872, 830, 761, 725, 677, 633, 605, 570.

GPC (THF, vs. PS): *M_n*: 7887 g/mol; *M_w*: 21306 g/mol; Pd: 2.92.

Anal. calcd. para C₅₈H₇₃N₃O₃S₃: C, 72.84 %; H, 7.69 %; N, 4.39 %; S, 10.06 %.
Encontrado: C, 71.42 %; H, 7.60 %; N, 4.30 %; S, 10.40 %.

I.5 Conclusiones

En el primer apartado de este Capítulo se ha preparado una nueva serie de copolímeros de tipo "cable doble" solubles basados en **EDOT**, que contienen fenileno (**PEB**), fluoreno alquilado (**PEF**) o dietinil-1,4-fenileno (**PEPB**) en el esqueleto polimérico, con el aceptor de electrones 9,10-antraquinona (**AQ**) en la cadena lateral (**PEX-AQ**), así como sus polímeros de referencia sin unidades aceptoras (**PEX**).

Los materiales obtenidos han sido caracterizados estructuralmente mediante las técnicas habituales de espectroscopia FT-IR, microanálisis, resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis termogravimétricos y calorimetría diferencial de barrido (DSC). También fueron realizados los correspondientes cálculos teóricos DFT para apoyar los resultados estructurales experimentales.

Se compararon las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos **PEX-AQ** con las de sus copolímeros de referencia **PEX** sin antraquinona. Los copolímeros basados en fenileno, **PEB** y **PEB-AQ**, mostraron interesantes propiedades termocrómicas, solvatocrómicas y sonocrómicas que se atribuyen a sus cadenas principales conjugadas flexibles, las cuales tienden a planarizarse frente a estímulos externos (como por ejemplo la temperatura, los disolventes y la irradiación con ultrasonidos), lo que promueve estructuras π más ordenadas. Sin embargo, la absorción electrónica y propiedades redox de los copolímeros **PEF-AQ** y **PEPB-AQ** muestran una conexión intramolecular poco significativa en el estado fundamental entre el esqueleto rico en electrones conteniendo unidades de **EDOT** y las unidades laterales de antraquinona (**AQ**) deficientes en electrones. La desactivación de la fotoluminiscencia observada en los copolímeros con antraquinona ha sido atribuida a una relajación de la excitación a un estado excitado de la unidad de **AQ** que favorece la vía no radiativa. Sin embargo, no es posible argumentar una transferencia electrónica fotoinducida ya que las excitaciones ópticas relevantes no implican ningún estado de transferencia de carga, debido a que el nivel LUCO de los copolímeros **PEX-AQ** está desacoplado del esqueleto π conjugado principal.

La presencia de estados excitados triplete accesibles en **PEB**, tanto en las formas agregadas como en las no agregadas, es debida a la flexibilidad molecular del esqueleto del copolímero. Sin embargo, tras la inserción de unidades de antraquinona en **PEB-AQ** se produce una reducción del tiempo de vida de las especies triplete, que puede ser atribuido a la formación de estados excitados de transferencia de carga.

Por tanto, la adecuada sintonización de las propiedades ópticas y electrónicas de estos polímeros basados en **EDOT** está claramente relacionada con el conveniente control del esqueleto del copolímero y su arquitectura (dador- π -aceptor frente a la configuración de tipo "cable doble"), con un fuerte impacto en su comportamiento supramolecular. Aunque su potencial para aplicaciones fotovoltaicas podría ser limitado, resulta interesante el comportamiento termocrómico y sonocrómico de estos polímeros.

En el segundo apartado de este Capítulo se han preparado una nueva serie de polímeros y sistemas moleculares de tipo D- π -A (**Poly NAI-2T**, **Poly NDI-2T**, **Poly NAI-3T**, **Poly NDI-3T**, **NAI-3T** y **NAI-5T**), los cuales han sido caracterizados estructuralmente mediante las técnicas habituales. Sin embargo, debido a la baja solubilidad de los polímeros **Poly NAI-3T** y **Poly NDI-3T**, no ha sido posible realizar una caracterización completa de estos materiales, por lo que fueron introducidas cadenas *n*-octilo solubilizantes en el esqueleto de politiofeno obteniendo los polímeros **Poly NAI-8C-3T** y **Poly NDI-8C-3T**, que si permitieron una mejor caracterización estructural.

Los cálculos teóricos a nivel DFT mostraron que en la serie de derivados de **NDI** existe un significativo ángulo diedro entre los planos de tiofeno, debido a la repulsión estérica entre el grupo carbonilo del núcleo de arileno y el átomo de azufre del anillo de tiofeno vecino, lo que perturba significativamente la conjugación π . Sin embargo, las unidades repetitivas de la serie **NAI** muestran un esqueleto plano sin interacciones estéricas significativas, ya que la inversión de las conexiones del espaciador amidina evita la repulsión estérica presente en los derivados de **NDI**. Esta modificación estructural no sólo tiene un impacto en las energías de los orbitales moleculares frontera, sino que también tiene un efecto notable en sus topologías, de manera que para la serie **NAI** tanto el HOMO como el LUMO están deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado, mientras que en la serie **NDI** el HOMO está deslocalizado sobre el esqueleto conjugado y el LUMO sobre la unidad aceptora. A su vez, las geometrías de los polímeros **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** muestran una mayor distorsión del esqueleto polimérico que sus análogos **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** sin cadenas alquílicas en las unidades de tiofeno, debido al impedimento estérico entre las cadenas alquílicas y los átomos de azufre de los anillos de tiofeno vecinos.

Estos cambios estructurales también influyen en sus propiedades ópticas y electroquímicas. En los espectros de absorción UV-vis de ambas familias se observa un desplazamiento batocrómico al aumentar la longitud de conjugación. No obstante, en los derivados de **NDI** se observa que la absorción más desplazada al rojo se puede asignar a una transferencia de carga intramolecular (TCI), mientras que en los derivados de **NAI** la banda de absorción más desplazada al rojo no tiene esta componente de transferencia de carga ya que tanto el HOMO como el LUMO se encuentran deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado. Los espectros FT-Raman también indicaban una mayor conjugación π extendida de los derivados de **NAI** en comparación con los derivados de **NDI**, lo cual está de acuerdo con la ausencia de distorsiones en el esqueleto π -conjugado y con la mejor interacción entre las subunidades dadora y aceptora.

Respecto al comportamiento electroquímico, en la serie de derivados de **NDI** se observa que las energías del LUMO calculadas a partir de los potenciales de reducción permanecen casi inalteradas cuando el fragmento de oligo-/politiofeno se extiende aumentando el número de unidades, mientras que los niveles HOMO calculados a partir

de los potenciales de oxidación se desestabilizan. Este comportamiento está dentro de lo esperado teniendo en cuenta las topologías de los orbitales moleculares frontera. En la serie de derivados de **NAI**, al igual que ocurre en los derivados de **NDI**, los niveles HOMO también se desestabilizan al aumentar el número de unidades del fragmento de oligo-/politiofeno. Sin embargo, los potenciales de reducción aparecen a valores sustancialmente más negativos en comparación con los sistemas **NDI** análogos, debido a los átomos de nitrógeno con par de electrones libres directamente conectados al fragmento aceptor de electrones de naftalimida, produciendo la desestabilización de los niveles LUMO.

Ambas familias también presentaban diferencias en el empaquetamiento molecular. En la serie **NAI** era de esperar un empaquetamiento cara a cara antiparalelo parcialmente deslizado, con fuertes interacciones intermoleculares en el estado sólido. Sin embargo, para los derivados de **NDI** ese empaquetamiento antiparalelo disminuye el solapamiento intermolecular entre HOMOs vecinos.

Finalmente, se probaron diversas condiciones para la fabricación de dispositivos OFETs para todos los derivados preparados. Debido a la baja solubilidad de los polímeros **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** no ha sido posible por el momento obtener películas de suficiente calidad para la fabricación de los dispositivos. Por otro lado, las películas delgadas de los sistemas poliméricos **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** proporcionaron movilidades de tipo "*n*" y "*p*", respectivamente, aunque los valores obtenidos fueron extremadamente bajos, lo cual podía ser atribuido a la falta de ordenamiento en la capa activa que limita el transporte de carga.

Los sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T** presentaban un transporte de carga ambipolar, con movilidades de huecos y electrones bastante bien equilibrados para **NAI-3T** (aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), a pesar de las energías no óptimas del HOMO y el LUMO para la inyección de carga desde los electrodos de oro. Por tanto, la aparición de este transporte ambipolar está ligado en cierta medida a la deslocalización orbital antes mencionada, lo que debería permitir una superposición suficiente HOMO-HOMO entre moléculas vecinas.

Como conclusión final se puede decir que se ha conseguido un buen control sobre las propiedades ópticas y electrónicas de estos sistemas moleculares y poliméricos. Sin embargo, el control del ordenamiento molecular en la capa activa en los sistemas poliméricos representa todavía un factor limitante para su aplicación en dispositivos OFETs, y representa el objetivo principal para el segundo Capítulo de esta Tesis.

Capítulo II: *COFs basados en enlaces imina*

II.1 Antecedentes



II.1.1 Introducción. Conceptos básicos.

Las redes orgánicas covalentes (COFs) comprenden una clase emergente de materiales porosos y cristalinos basados en la organización con precisión atómica de subunidades orgánicas rígidas en estructuras cristalinas porosas di- o tridimensionales, conectadas por enlaces covalentes fuertes con un control sobre la composición, la topología y la porosidad.³³⁴⁻³⁴¹

La estructura porosa^{338,341} homogéneamente distribuida puede ser fácilmente modulada mediante el empleo de unidades de construcción con diferentes longitudes y grupos funcionales. Adicionalmente, la funcionalidad del material³³⁵ puede modularse empleando bloques de construcción que aporten diferentes funcionalidades y la topología estructural del mismo a través de la variación de la forma de las unidades de construcción.^{334,339}

En los COFs bidimensionales (2D), la red covalente está formada por láminas que se apilan para formar una estructura eclipsada o alternada en capas que presenta columnas alineadas periódicamente. Hay una serie de criterios claros que este tipo de COFs deben cumplir para ser considerados polímeros orgánico 2D,^{342,343} tales como:

- Planaridad en el sentido de las láminas topológicamente planas.
- Orden estructural de sus unidades de repetición que aporta cristalinidad en al menos una conformación.
- Los bloques de construcción tienen que estar conectados por enlaces covalentes.
- Las láminas deben tener el espesor de la unidad constitutiva de repetición, es decir, espesor monoatómico o molecular.
- Integridad de las láminas libres debido a su fortaleza.
- Debe presentar mayores dimensiones laterales frente a su espesor.

Por el contrario, los COFs 3D extienden la red de modo tridimensional a través de bloques de construcción que contienen un átomo tetraédrico (carbono o silicio).

³³⁴ A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi. *Science*, **2005**, 310, 1166-1170.

³³⁵ S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8826-8830.

³³⁶ R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H. C. zur Loye, J. J. Lavigne. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 5296-5301.

³³⁷ E. L. Spitler, W. R. Dichtel. *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 672-677.

³³⁸ R. W. Tilford, S. J. Mugavero, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne. *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2741-2743.

³³⁹ H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. *Science*, **2007**, 316, 268-272.

³⁴⁰ J. X. Jiang, A. I. Cooper. *Top. Curr. Chem.*, **2010**, 293, 1-33.

³⁴¹ D. N. Bunck, W. R. Dichtel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 1885-1889.

³⁴² P. Payamyar, B. T. King, H. C. Öttinger, A. D. Schlüter. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 18-34.

³⁴³ D. Rodríguez-San-Miguel, P. Amo-Ochoa, F. Zamora. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4113-4127.

Estos materiales poseen ventajas como un tamaño de poro, una estructura y una funcionalidad fácilmente modulables, así como una amplia versatilidad en la combinación de unidades de construcción. Además, al estar compuestos de elementos ligeros unidos por enlaces covalentes fuertes presentan baja densidad, gran área superficial, alta estabilidad térmica y porosidad permanente.³⁴⁴⁻³⁴⁹

Inicialmente, las posibles aplicaciones de estos materiales estaban relacionadas con la adsorción y almacenamiento de gases,^{334,336,338,339,350-354} sin embargo, la adecuada incorporación de nuevos bloques de construcción funcionales ha abierto las puertas a nuevas posibles aplicaciones como materiales avanzados para catálisis, sensores ultrasensibles, dispositivos fotovoltaicos y (opto)electrónicos, así como en aplicaciones de energías limpias.^{335,337,353,355-358} En este sentido, la estructura de apilamiento columnar de los COFs 2D proporciona un medio único para construir sistemas π -ordenados que son difíciles de obtener a partir de enfoques covalentes y/o no covalentes convencionales. Estas columnas ordenadas podrían facilitar el transporte de portadores de carga en la dirección del apilamiento, lo que implica que tienen potencial para el desarrollo de nuevos materiales de tipo π -electrónicos y fotofuncionales para aplicaciones en optoelectrónica y fotovoltaica. Por otro lado, los COFs 3D poseen elevadas superficies específicas, numerosos poros y muy bajas densidades, siendo candidatos ideales para la separación y/o el almacenamiento de gases.

En general, la síntesis de materiales poliméricos ha estado dominada por reacciones de control cinético que forman enlaces covalentes irreversibles, lo cual dificulta la cristalización de estos materiales. Debido a esto, la regularidad estructural de los materiales COF es mucho más difícil de controlar a través de los enlaces covalentes fuertes que para otros materiales mesoporosos como polímeros de coordinación (CPs), incluyendo la subclase MOFs, en los cuales puede ser autoajustada a través de los enlaces

³⁴⁴ J. W. Colson, W. R. Dichtel. *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 453-465.

³⁴⁵ X. Feng, X. Ding, D. Jiang. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 6010-6022.

³⁴⁶ X. Zou, H. Ren, G. Zhu. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3925-3936.

³⁴⁷ D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 3959-4015.

³⁴⁸ R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37, 530-563.

³⁴⁹ S.-Y. Ding, W. Wang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 548-568.

³⁵⁰ A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12914-12915.

³⁵¹ J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7710-7720.

³⁵² F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4570-4571.

³⁵³ H. Furukawa, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8875-8883.

³⁵⁴ C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 235-238.

³⁵⁵ P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 3450-3453.

³⁵⁶ E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, W. R. Dichtel. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1588-1593.

³⁵⁷ S. Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W. G. Song, C. Y. Su, W. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19816-19822.

³⁵⁸ X. A. Feng, L. Chen, Y. P. Dong, D. L. Jiang. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1979-1981.

de coordinación. Para superar este problema, el grupo del profesor Yaghi empleó el concepto de química covalente dinámica (DCC), que dio lugar a la publicación del primero de estos materiales COF 2D en el año 2005.³³⁴ El concepto DCC conduce a la formación de enlaces covalentes reversibles o dinámicos controlados termodinámicamente, lo cual permite que los enlaces puedan formarse, romperse y reformarse,³⁵⁹ llevando a la formación de las estructuras termodinámicamente más estables. Al aplicarlo a la síntesis de COFs, la formación del esqueleto del material se produce junto con el proceso de cristalización, mientras que la retroalimentación de autoreparación reduce la incidencia de los defectos estructurales y ayuda en la formación de una estructura ordenada. Como resultado, el producto final posee una estructura cristalina ordenada con alta estabilidad termodinámica. Sin embargo, la reversibilidad no garantiza el orden estructural, por tanto, el diseño y la síntesis de COFs conllevan dos cuestiones clave que deben ser consideradas para lograr dicho control termodinámico y obtener estructuras ordenadas.³⁶⁰ La primera es que la geometría de los bloques de construcción debe conservarse en el COF, cuya conformación debe ser rígida y la dirección de la formación de enlaces debe ser discreta. La segunda es el método sintético, incluyendo los medios de reacción y condiciones de reacción, donde los bloques de construcción deben contener grupos reactivos que den lugar a reacciones reversibles que provocan la formación de enlaces covalentes dinámicos. Dentro de ésta, también son importantes las condiciones energéticas, la concentración de los reactivos, el agua, el catalizador y los tiempos de reacción largos para favorecer el control termodinámico que permita la corrección de errores y la cristalización.

Aunque el requisito de la reversibilidad ha sido la base en la síntesis de COFs, muy recientemente, la formación de COFs con enlaces irreversibles C-C se ha logrado mediante el uso de precursores moleculares organizados adecuadamente en una red cristalina a través de su activación térmica.³⁶¹

Un limitado número de familias de COFs han sido exploradas en el esfuerzo por cumplir con éxito el primer requisito para la síntesis de COF, la reversibilidad de la reacción (Figura 78), y la mayoría se basan en reacciones de condensación.³⁶²

³⁵⁹ B. J. Smith, A. C. Overholts, N. Hwang, W. R. Dichtel. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3690-3693.

³⁶⁰ a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 898-952. b) Yinghua Jin, Chao Yu, Ryan J. Denman, Wei Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6634-6654.

³⁶¹ W. Liu, X. Luo, Y. Bao, Y. P. Liu, G.-H. Ning, I. Abdelwahab, L. Li, C. T. Nai, Z. G. Hu, D. Zhao, B. Liu, S. Y. Quek, K. P. Loh. *Nat. Chem.*, **2017**, publicado online (doi:10.1038/nchem.2696).

³⁶² P. J. Waller, F. Gandara, O. M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 3053-3063.

Los COFs con enlazadores imida,³⁶³ azodióxido³⁶⁴ y escuaraina³⁶⁵ representan familias aun muy poco exploradas, existiendo solo algún ejemplo de cada uno de ellos.

Los primeros se sintetizan mediante reacción de imidación entre distintos dianhídridos y aminas.³⁶³ Esta reacción a priori no es reversible, sin embargo, ajustando la relación de los disolventes para controlar la solubilidad de los monómeros, empleando una isoquinolina adecuada como catalizador para ajustar la velocidad de la reacción y llevando a cabo la misma a una temperatura apropiada para promover el cierre de los anillos de imida, ha sido posible llevarla a cabo en condiciones reversibles. Los materiales obtenidos presentan una gran área superficial BET, una buena cristalinidad, una alta estabilidad térmica así como una buena resistencia química.

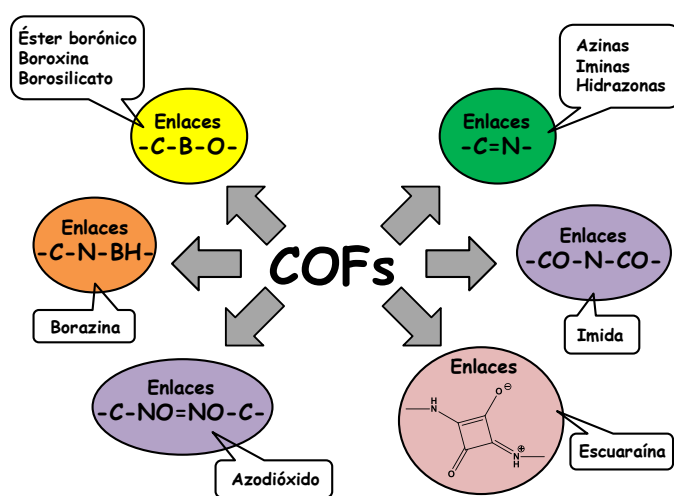


Figura 78. Familias de COFs sintetizadas.

Los COFs con enlazadores azodióxido³⁶⁴ fueron sintetizados mediante una reacción de polimerización reversible por dimerización de los cuatro grupos nitro orientados tetraédricamente dentro del monómero, obteniéndose materiales orgánicos unidos covalentemente en forma de grandes cristales individuales que puede ser caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal, mostrando una estructura tipo diamante. Cabe destacar que son los únicos COFs caracterizados mediante esta técnica de difracción debido a su alta cristalinidad y una baja polidispersidad, sin embargo, presentan una baja estabilidad a la temperatura y el vacío empleados para eliminar las moléculas de disolvente alojadas en sus poros, que conlleva la pérdida de dicha cristalinidad y de su porosidad permanente.

³⁶³ Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R.B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, S. Qiu, Y. Yan. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4503.

³⁶⁴ D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest. *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 830-834.

³⁶⁵ A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3770-3774.

Por otro lado, el único material COF descrito con enlazadores escuaraína³⁶⁵ emplea como monómero una porfirina de cobre, presentando una alta estabilidad térmica y química, al conservar su cristalinidad en disolventes orgánicos comunes, tales como metanol, benceno y hexano, independientemente de su polaridad, e incluso en agua y disoluciones ácidas. Además, posee un bajo gap de energía y una alta capacidad de absorción, sin embargo, su cristalinidad es inferior a la de otras familias de COFs, como los basados en boro o en enlaces imina.

La familia de COFs con enlace -C-B-O- son los más estudiados hasta la fecha, existiendo una extensa bibliografía tanto en variantes 2D como 3D. Poseen ventajas como bajas densidades y altas áreas superficiales BET, en concreto, los COFs 3D que contienen boro poseen las densidades más bajas entre los materiales porosos reportados. A menudo tienen excelentes estabilidades térmicas y presentan un gran éxito en su preparación, debido a la gran variedad de estrategias sintéticas que pueden ser empleadas. Sin embargo, hay que señalar que la mayoría de ellos no son estables al aire húmedo,³⁶⁶ al agua,³⁶⁷ a alcoholes o a medios ácidos, produciéndose una reacción de hidrólisis que conlleva una pérdida severa de la regularidad estructural, lo cual puede, en cierta medida, limitar sus aplicaciones prácticas.

Los COFs basados en borazinas³⁶⁸ se preparan por descomposición térmica de arilamina-boranos o trihaluros de boro en disolventes apróticos. Poseen una alta estabilidad térmica, una cristalinidad comparable a sus COFs análogos basados en enlaces C-B-O y porosidad permanente, sin embargo, adolecen de los mismos problemas de hidrólisis frente al agua que dichos análogos.

Finalmente, otra de las familias de COFs más estudiada es la basada en enlaces imina (C=N),³⁶⁹ debido a la gran variedad de reacciones reversibles que pueden ser empleadas para su síntesis (Esquema 63). La formación de este tipo de enlaces es considerada ideal debido a su reversibilidad, rentabilidad y, por lo general, alto rendimiento, siendo una herramienta versátil en síntesis orgánica, especialmente para la construcción de arquitecturas moleculares complejas.³⁶⁹

Dentro de esta familia, los COFs basados en azinas y triazinas poseen a menudo una cristalinidad más baja, pero una excelente estabilidad térmica y química, así como una estructura jerarquizada de los poros y altas áreas superficiales específicas. Además, su elevada cantidad de átomos de nitrógeno les permite coordinarse con iones metálicos, lo cual aporta potenciales aplicaciones como soporte catalítico. Por otro lado, los COFs basados en iminas e hidrazonas presentan las mismas características, pero poseen cristalinidades comparables a los COFs que contienen boro, son estables en la mayoría de

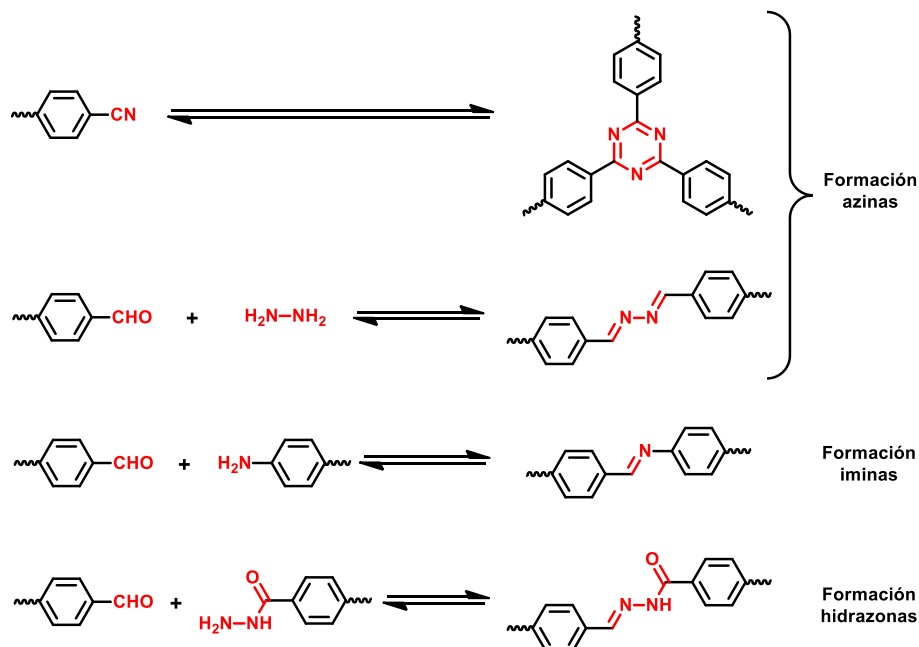
³⁶⁶ Y. Li, R. T. Yang. *AIChE J.*, **2008**, *54*, 269-279.

³⁶⁷ L. M. Lanni, R. W. Tilford, M. Bharathy, J. J. Lavigne. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13975-13983.

³⁶⁸ K. T. Jackson, T. E. Reich, Hani M. El-Kaderi. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8823-8825.

³⁶⁹ M. E. Belowich, J. F. Stoddart. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2003-2024.

los disolventes orgánicos e insensibles al agua. Debido a todas estas ventajas estos materiales poseen un alto potencial de desarrollo futuro para diversas aplicaciones.



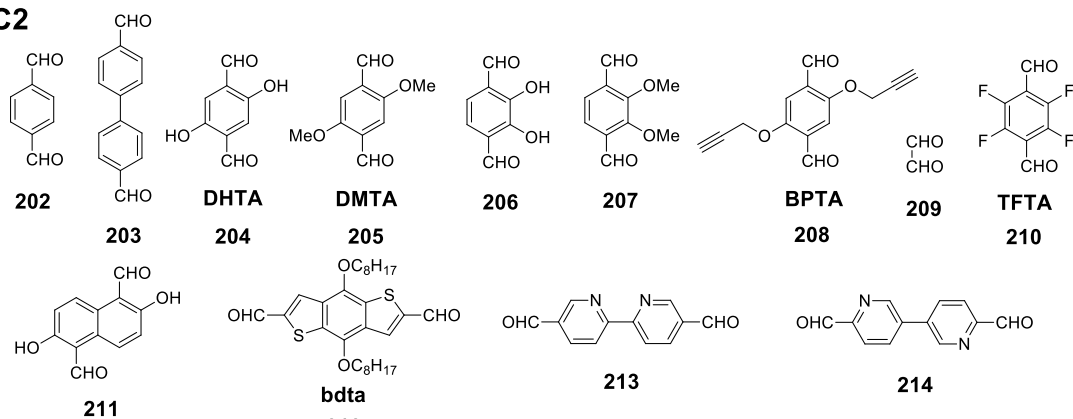
Esquema 63. Reacciones reversibles empleadas con éxito en la síntesis de COFs basados en enlaces dobles C=N. Los enlaces covalentes formados en estas rutas sintéticas se destacan en rojo.

Después de analizar las ventajas e inconvenientes de cada una de las familias de COFs, hemos optado para el desarrollo de este capítulo de Tesis por la síntesis de un COF conjugado basado en enlaces imina, ya que presentan grandes ventajas respecto a los otros tipos, como son una buena cristalinidad y áreas superficiales BET, alta estabilidad térmica, buena estabilidad química frente a la hidrólisis y la mayoría de los disolventes orgánicos, así como el valor añadido de la presencia de una gran cantidad de átomos de nitrógeno, que pueden coordinarse a distintos átomos metálicos lo cual incrementa su rango de posibles aplicaciones.

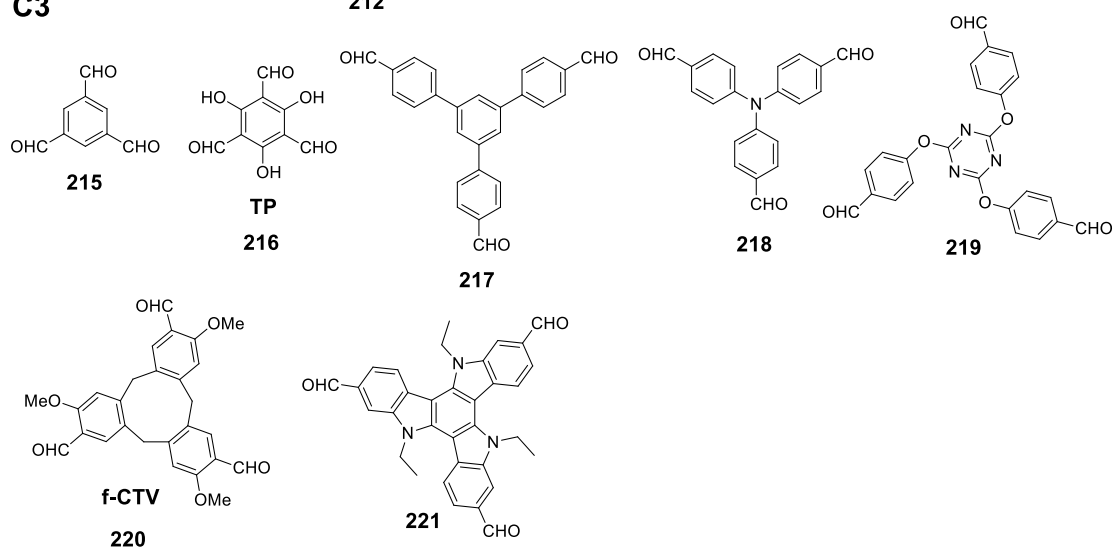
II.1.2 Síntesis de COFs basados en enlaces imina.

La química de bases de Schiff o química dinámica de iminas ha sido utilizada profusamente en la síntesis de COFs como una nueva clase de materiales con múltiples aplicaciones, principalmente debido a su estabilidad en diferentes medios.^{345,349} Los bloques de construcción empleados en su síntesis se muestran en los Esquemas 64 y 65.

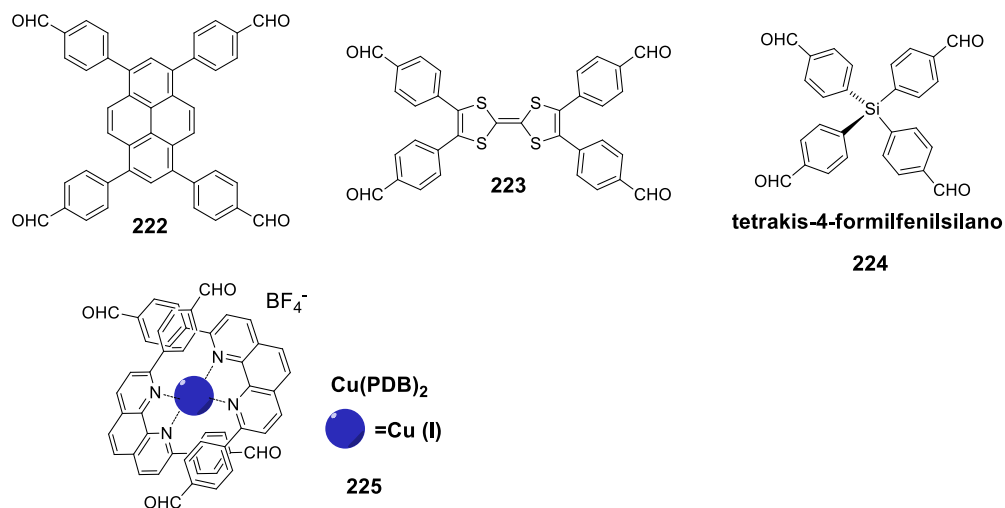
C2



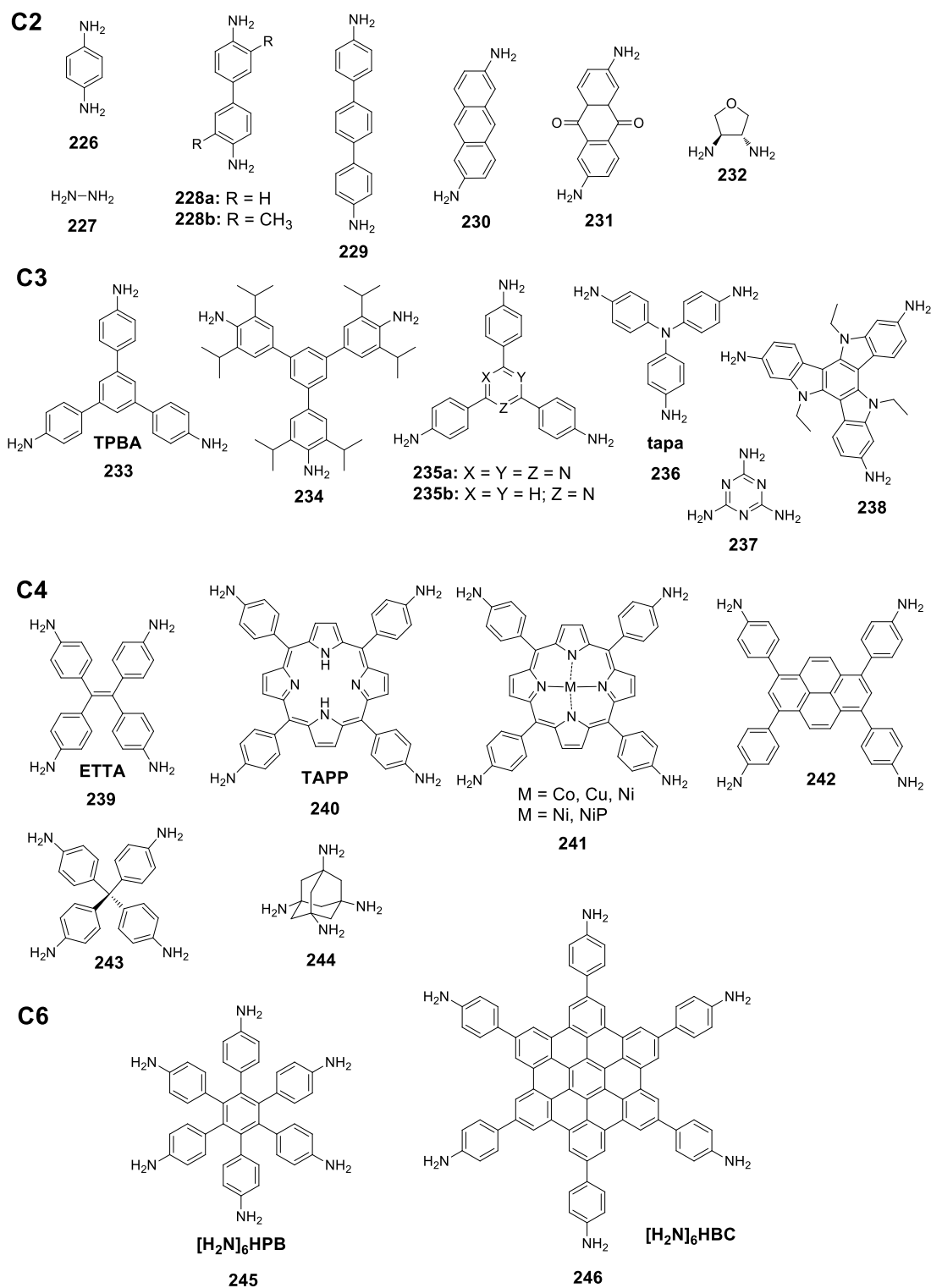
C3



C4



Esquema 64. Bloques de construcción aldehído o cetona categorizados por su geometría.



Esquema 65. Bloques de construcción amina categorizados por su geometría.

Estos materiales presentan las siguientes características: (I) han sido preparados en una variedad de condiciones experimentales, incluyendo reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente; (II) hay una gran variedad de precursores moleculares utilizados con éxito (Esquemas 64 y 65); (III) que pueden ser procesados y se depositan sobre varios sustratos; (IV) además muestran una estabilidad química mejorada frente a otros COFs; y (V) una gran variedad de propiedades fisicoquímicas interesantes y, por tanto, potenciales aplicaciones.

Es importante señalar que los Esquemas 64 y 65 serán empleados para guiar al lector a través del texto, en el que los COFs representados estarán relacionados con los componentes básicos utilizados para su síntesis y que son recogidos en dicha figura.

Hasta la fecha, una cantidad significativa de COFs estables en dos dimensiones (2D) y algunos en tres dimensiones (3D) con diferentes topologías han sido sintetizados. En los COFs 2D la estabilidad se origina a partir de dos factores: la fuerza de unión entre los componentes de las capas 2D y la fuerza entre las capas. Aunque se han utilizado muchos bloques de construcción y métodos de síntesis, la búsqueda de condiciones sintéticas adecuadas para la síntesis COF no es fácil. Por lo general, la síntesis solvotermal es el método más ampliamente utilizado para la obtención de COFs cristalinos estables, sin embargo, otros métodos también han sido recientemente explorados, incluyendo condiciones de reacción mecanoquímicas, asistidas por microondas o métodos de síntesis sobre superficies.

II.1.2.1 Condiciones de reacción solvotermales.

La gran mayoría de los COFs obtenidos a través de Química de Schiff han sido preparados empleando reacciones solvotermales que implican duras condiciones experimentales tales como reacción en un tubo Pyrex sellado bajo atmósfera inerte, largos tiempos de reacción y calentamiento a altas temperaturas (generalmente 120 °C). La temperatura apropiada es un parámetro clave con el fin de asegurar la reversibilidad de la reacción, oscilando en este procedimiento entre 85 y 120 °C, sin embargo, la presión dentro del recipiente sellado sólo está indicada unos pocos casos (presión autógena). Además, las combinaciones y proporciones de disolventes elegidos para las reacciones de condensación parecen ser cruciales con el fin de obtener estos materiales con alta cristalinidad, por tanto, inicialmente deben probarse una batería de disolventes para optimizar las condiciones de reacción. A continuación, vamos a resumir las condiciones de reacción solvotermales empleadas hasta el momento para la obtención de COFs con los enlaces imina.

Los COFs basados en enlaces imina constituyen la mayoría de los COFs basados en la química de Schiff. En general, son bastante estables en la mayoría de los disolventes orgánicos e insensibles al agua, así como condiciones ácidas y básicas. Los átomos de

nitrógeno en su estructura pueden coordinarse con una serie de iones metálicos. Estas características les proporcionan un alto potencial de desarrollo futuro, especialmente para diversas aplicaciones, como vamos a ver más adelante. La combinación más adecuada de disolventes para llevar a cabo las reacciones de condensación de iminas ha sido mesitileno/dioxano/AcOH. Otras mezclas tales como ácido acético y dioxano acuoso o n-BuOH/o-DCB/AcOH 3M también se han empleado ampliamente. El catalizador, típicamente AcOH, juega un papel central en el proceso de formación.

Con el fin de mejorar la estabilidad química y la cristalinidad de los COF-2D, algunos autores protegen la parte interior del COF mediante la introducción de funcionalidades -OH adyacentes a los centros base de Schiff (CQN), dando lugar a enlaces de hidrógeno intramoleculares O-H...NQC. Por tanto, la estabilidad, la cristalinidad y la porosidad pueden ser ajustadas mediante el uso de esta modificación.^{370,371}

Los enlaces de hidrógeno también juegan un importante papel en la construcción de la estructura en capas de los COFs-2D. Debido a estas fuerzas complementarias en la síntesis de COFs [C4 + C2] tales como **DhaTph** (Figura 79), la torsión de las unidades borde (**Dha**) se suprime y los planos 2D tetragonales quedan bloqueados en una conformación plana, mejorando las interacciones entre las capas. Estos enlaces de hidrógeno intramoleculares, junto con el enlace trans-CQN, reducen los defectos estructurales, y mejoran la rigidez estructural, lo que lleva a una mejor cristalinidad del COF.³⁷²

Por tanto, el COF químicamente estable de cavidad esférica (**DhaTab**) ha sido sintetizado a partir de 2,5-dihidroxi-tereftalaldehído (**DHTA**, **204**) y 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-21H,23H-porfirina (**TAPP**, **240**), a través de una síntesis mediante autoplantilla haciendo también uso de las interacciones por enlace de hidrogeno. La alta cristalinidad del COF obtenido se debe, de nuevo, a la presencia de interacciones intramoleculares de enlace de hidrógeno entre los grupos funcionales hidroxilo e imina, que bloquea los anillos de fenilo en un plano y mejora la interacción de apilamiento entre capas adyacentes del COF.³⁷³

³⁷⁰ X. Chen, M. Addicoat, E. Jin, L. Zhai, H. Xu, N. Huang, Z. Guo, L. Liu, S. Irle, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 3241-3247.

³⁷¹ D. B. Shinde, S. Kandambeth, P. Pachfule, R. R. Kumar, R. Banerjee. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 310-313.

³⁷² S. Kandambeth, D. B. Shinde, M. K. Panda, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 13052-13056.

³⁷³ S. Kandambeth, V. Venkatesh, D. B. Shinde, S. Kumari, A. Halder, S. Verma, R. Banerjee. *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 6786.

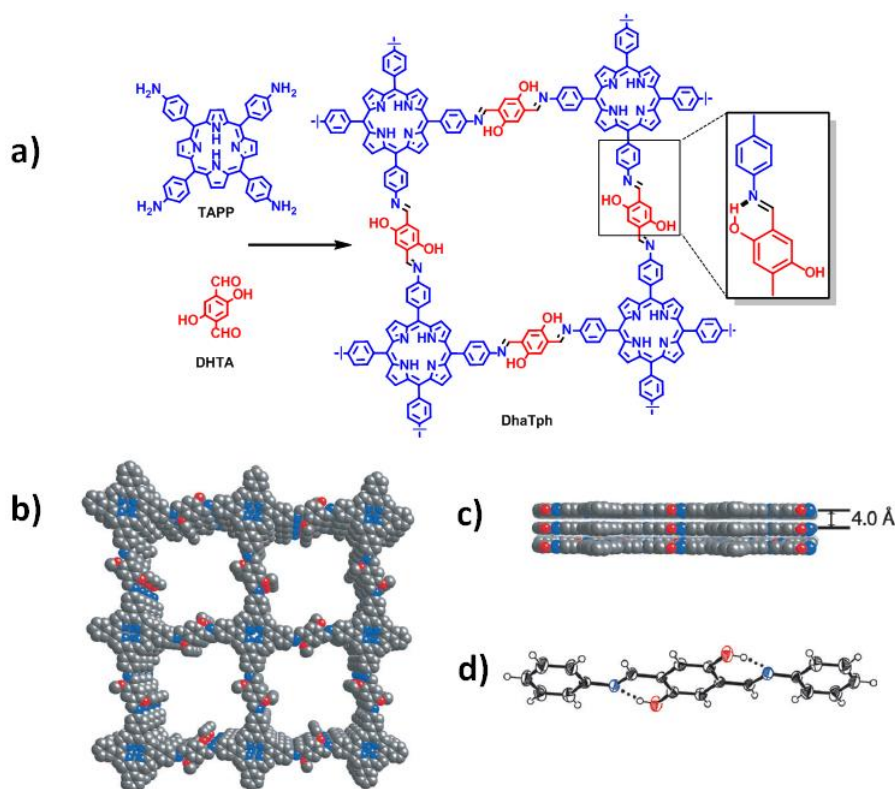


Figura 79. a) Síntesis de **DhaTph** por condensación de la unidad de construcción plano cuadrado **TAPP** (240) y la unidad construcción lineal **DHTA** (204). b) Representación gráfica de la estructura porosa del COF **DhaTph** en forma apilada. c) Modelo de apilamiento eclipsado del COF. d) Diagrama ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) de la unidad enlazadora de **DhaTph** que muestra la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular; todos los átomos están en un plano. Figura extraída de la ref. 372.

Además de los enlaces de hidrógeno, la integración de otras fuerzas, tales como las interacciones π - π o de van der Waals pueden proporcionar control sobre la porosidad, la estabilidad y la cristalinidad de los COFs, aunque las interacciones π - π no parecen ser necesarias para obtener materiales cristalinos, como es reportado en COFs basados en triptíceno.³⁷⁴ De este modo, Jiang y sus colaboradores describieron una serie de COFs basados en una porfirina unida mediante enlaces imina con arenos sustituidos con flúor, los cuales están integrados en las unidades borde en diferentes relaciones molares, como una forma de gestionar las interacciones entre capas basadas en las fuerzas π - π .³⁷⁵

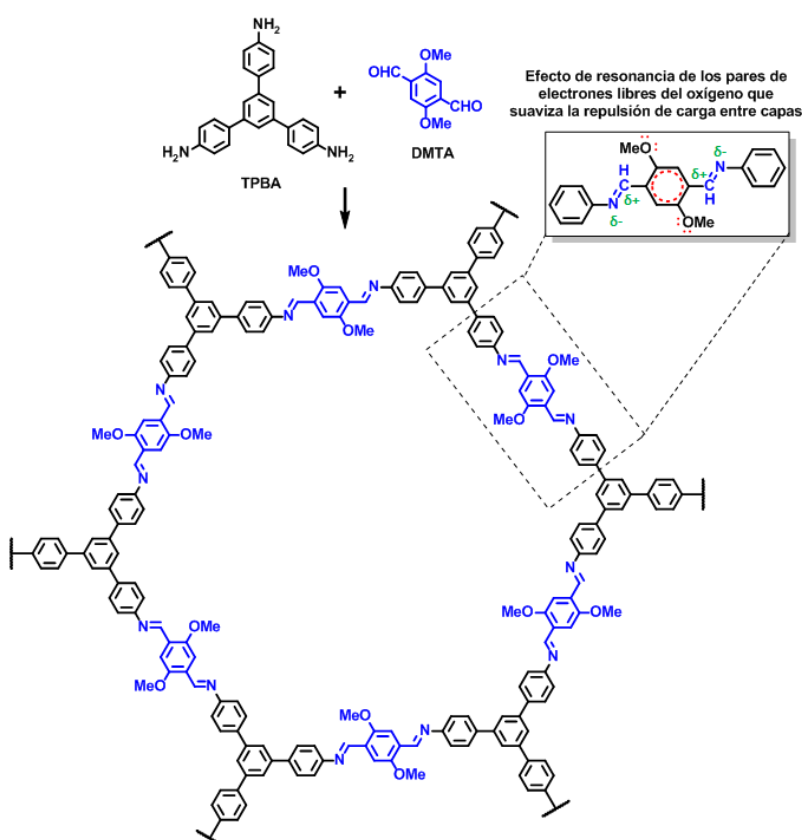
Estos mismos autores también han desarrollado una estrategia para suavizar la influencia de la polarización del enlace CQN en la desestabilización de la estructura en capas de los COFs 2D hexagonales basados en reacciones imina.³⁷⁶ En los COFs con enlaces imina, el enlace CQN está polarizado dando lugar a un carbono parcialmente

³⁷⁴ Z. Kahveci, T. Islamoglu, G. A. Shar, R. Ding, H. M. El-Kaderi. *CrystEngComm*, **2013**, 15, 1524-1527.

³⁷⁵ X. Chen, M. Addicoat, S. Irle, A. Nagai, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 546-549.

³⁷⁶ H. Xu, J. Gao, D. L. Jiang. *Nat. Chem.*, **2015**, 7, 905-912.

cargado positivamente y al nitrógeno cargado negativamente. De este modo, en un COF 2D hexagonal, cada macrociclo se compone de 12 segmentos CQN polarizados; la agregación de un gran número de grupos cargados provoca repulsión electrostática y desestabiliza la estructura en capas, como se predijo teóricamente.³⁷⁷ Por tanto, en este caso, la cristalinidad y la estabilidad se mejoran mediante la incorporación de grupos metoxi en las paredes de los poros del COF. La introducción de estos grupos metoxi dadores de electrones en cada borde fenilo deslocaliza los dos pares de electrones libres de los átomos de oxígeno sobre el anillo de fenilo central, lo que refuerza las interacciones entre capas, estabilizando así el COF y ayudando en su cristalización (Esquema 66).



Esquema 66. Síntesis de TPB-DMTP-COF a través de la condensación de DMTA (205, azul) y TPBA (233, negro). Recuadro: Estructura de las unidades de borde del TPB-DMTP-COF y el efecto de la resonancia de los dos pares de electrones libres del oxígeno que debilita la polarización de los enlaces CQN y suaviza la repulsión entre capas en el COF.

Por otro lado, el empleo como huésped de derivados macrocíclicos con una cavidad superficial rígida como trimilciclotrianiisileno (**f-CTV**, **220**), un derivado del ciclotriveratrilenio bien conocido (**CTV**), parece estabilizar el modelo de apilamiento

³⁷⁷ B. Lukose, A. Kuc, T. Heine. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 2388-2392.

eclipsado perfecto mejor que en los COFs basados en diseños planos. El apilamiento columnar de los diseños corona **CTV** evita el deslizamiento entre las capas en los COFs **CTV**.³⁷⁸

En cuanto al tamaño y la forma de los poros en los COFs 2D, se sabe que pueden ser bien adaptados cambiando la estructura de los monómeros.^{337,338,367,379} En general, los COFs con topologías hexagonales y tetragonales son, con mucho, los más investigados. Sin embargo, las modificaciones de estas topologías pueden inducir cambios estructurales en los COFs. Por tanto, los COFs con una topología trigonal han sido diseñados racionalmente mediante el uso de vértices de simetría C₆ como hexafenilbenceno (**HPB**) y hexabenzocoroneno (**HBC**), proporcionando así pequeños tamaños de poro y altas densidades de columnas π .³⁸⁰

Una tarea muy difícil consiste en la introducción de diferentes tipos de poros en un COF, ya que es extremadamente complejo controlar simultáneamente la formación de dos poros con diferentes tamaños. Además, puede aparecer polimorfismo, que por lo general, da como resultado varias estructuras topológicas al mismo tiempo. Para hacer frente a este reto se requiere un delicado diseño de los monómeros. A este respecto, Zhao y sus colaboradores han sintetizado recientemente un nuevo COF con dos tipos diferentes de poros ordenados con tamaños controlables: uno en el rango microporoso (7.1 Å) y el otro en el rango mesoporoso (27 Å), a través de una síntesis en una sola etapa. El COF 2D de doble poro ha sido diseñado mediante una combinación de monómeros de simetrías D_{2h} y C₂, dando como resultado una única estructura debido al control termodinámico (Esquema 67).³⁸¹

Por último, aunque se han descrito muchos ejemplos de COFs 2D basados en imina, el desarrollo de sus análogos en tres dimensiones (3D) se encuentra todavía en sus comienzos. En 2009, Yaghi y sus colaboradores describieron el primer material cristalino con estructura porosa 3D permanente. Dicha estructura, similar al diamante, se obtuvo por reacción de condensación entre tetra(4-anilil)metano (**243**) y tereftaldehído (**202**).³⁵² Curiosamente, los COFs 3D obtenidos por reacción entre tetra-(4-anilil)metano (**243**) y 4,40-bifenildialdehído (**203**) han permitido la determinación de su estructura cristalina utilizando el método de difracción de electrones por rotación (RED) para la recopilación de datos.³⁸² Más recientemente, dos nuevos COFs 3D microporosos funcionalizados han sido obtenidos mediante la combinación de una alquilamina tetraédrica (1,3,5,7-tetraaminoadamantano (**TAA**, **244**)) con aldehídos triangulares (1,3,5-triformilbenceno,

³⁷⁸ J. R. Song, J. Sun, J. Liu, Z. T. Huang, Q. Y. Zheng. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 788-791.

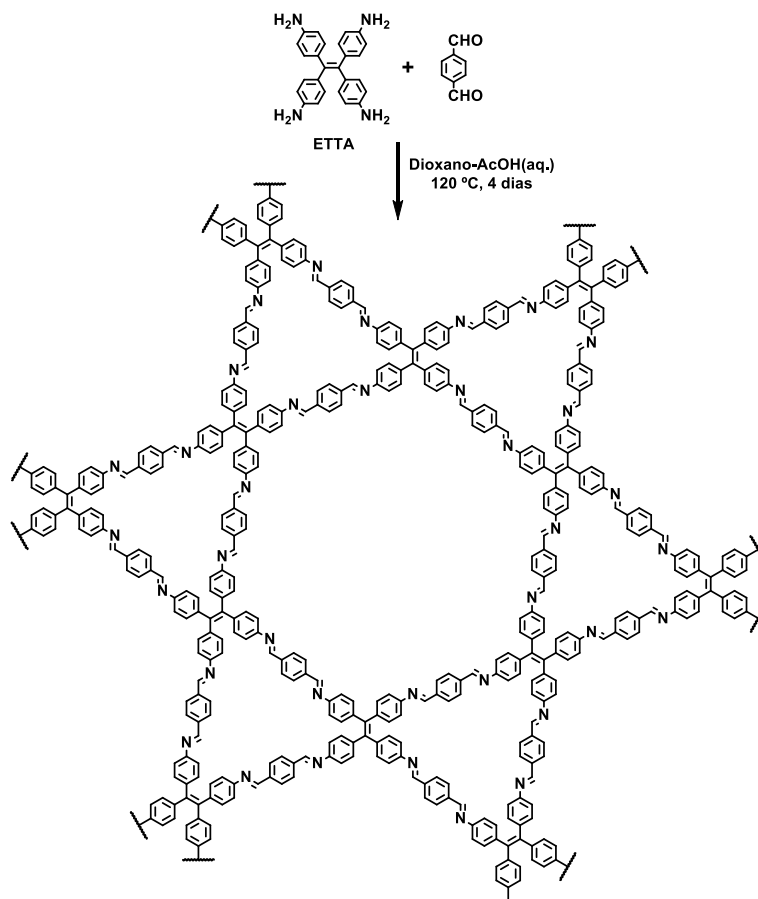
³⁷⁹ E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, W. R. Dichtel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19416-19421.

³⁸⁰ S. Dalapati, M. Addicoat, S. Jin, T. Sakurai, J. Gao, H. Xu, S. Irle, S. Seki, D. Jiang. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7786.

³⁸¹ T. Y. Zhou, S. Q. Xu, Q. Wen, Z. F. Pang, X. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15885-15888.

³⁸² Y. B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gandara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16336-16339.

TFB, (**215**) o triformilfloroglucinol (**216**)) bajo condiciones de reacción solvotermales.³⁸³ Estas contribuciones allanan el camino para el desarrollo de nuevos COFs 3D por su diseño racional con poros y ventanas de diferentes tamaños.



Esquema 67. Síntesis y estructura de un COF 2D de doble poro.

Un COF 3D excepcional ha sido recientemente publicado por Yaghi y sus colaboradores³⁸⁴ (Figura 80), consistente en hilos orgánicos helicoidales diseñados para ser mutuamente tejidos a intervalos regulares. La preparación se llevó a cabo mediante reacciones de condensación de iminas entre el aldehído funcionalizado bisfenantrolina tetrafluoroborato de cobre (I), **Cu(PDB)₂(BF₄)** (**225**), y bencidina (**228a**). Los centros de cobre son topológicamente independientes del tejido dentro de la estructura del COF y sirven como plantillas para guiar los hilos en un patrón de tejido, en lugar de la disposición paralela más comúnmente observado. Una vez sintetizado el COF, los iones Cu-(I) pueden ser eliminados de forma reversible, calentando el material en una

³⁸³ Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. Yan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2878-2882.

³⁸⁴ Y. Z. Liu, Y. H. Ma, Y. B. Zhao, X. X. Sun, F. Gandara, H. Furukawa, Z. Liu, H. Y. Zhu, C. H. Zhu, K. Suenaga, P. Oleynikov, A. S. Alshammari, X. Zhang, O. Terasaki, O. M. Yaghi. *Science*, **2016**, 351, 365-369.

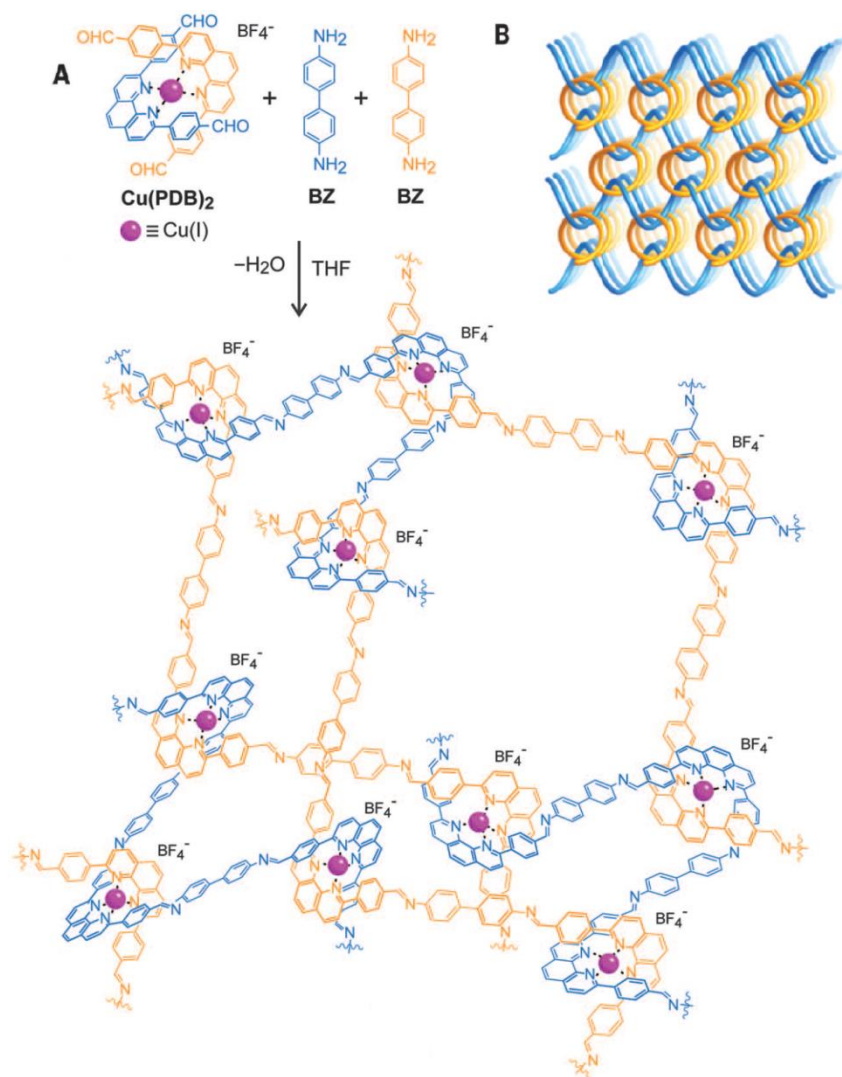


Figura 80. a) Esquema para la síntesis del **COF-505** construido a partir de hilos orgánicos empleando cobre (I) como plantilla para hacer una estructura de tejido extendida, que puede ser posteriormente desmetalada y remetalada. b) Dibujo del tejido de los hilos en tres dimensiones. Figura extraída de la ref. 384.

Muy recientemente, un primer estudio sobre el mecanismo de formación de un COF 2D con enlaces imina, ha demostrado que la cristalinidad de un COF simple formado por condensación entre **TPBA (233)** y **PDA (202)** en una mezcla 4:1 dioxano-mesitileno a 70 °C durante 3 días, depende fuertemente de las concentraciones de agua y

ácido acético glacial. Por tanto, la red cristaliza en el COF 2D bajo condiciones que permiten el intercambio de iminas, y no requiere la presencia de monómeros imina o aldehído adicionales. La capacidad de las redes imina para experimentar esta transformación resalta la importancia de maximizar el intercambio de iminas y de proporcionar al sistema el suficiente tiempo de reacción. Este trascendental estudio señala la importancia de adquirir conocimientos en la comprensión de los procesos de formación del COF.³⁵⁹

II.1.2.2 Procedimientos sintéticos realizados a temperatura ambiente y en ausencia de condiciones solvotermales.

La producción de COFs con buena morfología y estabilidad a través de métodos sintéticos rápidos y fáciles en condiciones suaves es todavía un reto, pero de gran importancia para sus amplias potenciales aplicaciones. Un importante enfoque implica la síntesis de COFs llevadas a cabo en disolución a temperatura ambiente y en aire, condiciones que serían ideales para la síntesis de este tipo de materiales y su posterior transferencia a nivel industrial.

II.1.2.2.1 Procedimientos sintéticos a temperatura ambiente en disolución.

Recientemente, Nakashima y sus colaboradores han presentado la síntesis a temperatura ambiente de un COF obtenido por reacción directa entre benceno-1,3,5-tricarbaldehído (**215**) y 1,4-fenilendiamina (**226**).³⁸⁵ El COF tiene una alta área superficial y una alta estabilidad térmica debido a su alta cristalinidad comparada con la del COF sintetizado por un método sintético solvotermal convencional, utilizando la misma combinación de monómeros.

Aunque este ejemplo muestra la posibilidad de obtener COFs en condiciones suaves, la generalización de estas rutas sintéticas todavía sigue siendo un reto con el fin de ampliar las posibles aplicaciones de los COFs.

II.1.2.3 Hacia polímeros 2D basados en COFs.

Los polímeros 2D (espesor atómico/molecular) es un campo emergente de investigación con un alto interés en la actualidad.³⁸⁶ La última década ha sido testigo de un aumento extraordinario en el progreso de la investigación de los nanomateriales ultrafinos en dos dimensiones (2D) en los campos de la física de la materia condensada,

³⁸⁵ T. Shiraki, G. Kim, N. Nakashima. *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 1488-1490.

³⁸⁶ R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora. *Nanoscale*, **2011**, *3*, 20-30.

ciencia de los materiales y la química, después de la exfoliación de grafeno a partir del grafito en 2004. Esta clase única de nanomateriales ha demostrado muchas propiedades sin precedentes y, por tanto, están siendo explorados para numerosas aplicaciones prometedoras.³⁸⁷ Debido a esto, el desarrollo de métodos fáciles, viables y fiables para la preparación de nanomateriales ultrafinos 2D es de gran importancia para la exploración de sus propiedades, funciones y aplicaciones. Existen varios enfoques con el objetivo de producir materiales puramente bidimensionales (unas pocas capas de espesor), incluyendo el uso de enlaces covalentes y de coordinación.^{342,343,386} Los COFs en capas o laminares han sido seleccionados como una potencial fuente para la producción de polímeros 2D. De hecho, la integración de COFs 2D en diferentes superficies está recibiendo actualmente un gran interés, ya que proporciona una oportunidad única de obtener tanto laminas atómicas gruesas como películas delgadas, con las unidades de construcción orgánicas unidas covalentemente con unas propiedades únicas asociadas a su reducida dimensionalidad, su estructura plana bien definida y sus funcionalidades modulables.

Una manera sencilla de obtener COFs de una sola o pocas capas consiste en la exfoliación de estos materiales en volumen.^{388,389} De este modo, en 2013, y Bunck y Dichtel publicaron que los COFs 2D con enlaces hidrazona podían ser exfoliados en polímeros orgánicos 2D, que ensamblan subunidades orgánicas en redes unidas covalentemente de elevadas proporciones con orden de largo alcance.³⁹⁰

Sin embargo, con el fin de evitar el proceso de tratamiento incontenible con ultrasonidos de alta energía y el uso de disolventes ultrapuros y absolutamente secos, se han desarrollado otros métodos alternativos, como el empleo de superficies bien definidas que pueden ofrecer una interfase ideal como plantilla para reacciones de polimerización en 2D. A continuación, se revisaran los diferentes enfoques seguidos en esta dirección.

El área de la química de superficies ha sido objeto de diferentes artículos de revisión, destacando la importancia de esta relativamente nueva, pero cada vez más influyente, rama de la investigación en nanotecnología.^{391,392} En 2012, Greenwood y Baddeley emplearon la microscopía de efecto túnel para investigar la reacción de condensación de bases de Schiff entre melamina (**237**) y tereftaldehído (**202**) sobre una superficie de Au/mica después de la deposición de la disolución bajo condiciones

³⁸⁷ H. Zhang. *ACS Nano*, **2015**, 9, 9451-9469.

³⁸⁸ I. Berlanga, M. L. Ruiz-Gonzalez, J. M. Gonzalez-Calbet, J. L. G. Fierro, R. Mas-Balleste, F. Zamora. *Small*, **2011**, 7, 1207-1211.

³⁸⁹ I. Berlanga, R. Mas-Balleste, F. Zamora. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7976-7978.

³⁹⁰ D. N. Bunck, W. R. Dichtel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14952-14955.

³⁹¹ A. Gourdon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6950-6953.

³⁹² H. Liang, Y. He, Y. Ye, X. Xu, F. Cheng, W. Sun, X. Shao, Y. Wang, J. Li, K. Wu. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2959-2979.

ambiente,³⁹³ pudiendo demostrar que la reacción puede ocurrir a temperatura ambiente dando lugar a oligómeros que contienen enlaces imina.

Poco después, Kunitake y sus colaboradores publicaron que los COFs 2D basados en porfirinas metálicas π conjugadas pueden ser obtenidas en una superficie de Au (III) modificada con yodo utilizando un método en disolución suave.³⁹⁴ El autoensamblaje de sofisticadas nanoestructuras covalentes en superficies bien definidas en disolución acuosa, puede ser logrado mediante el equilibrio de polimerización reversible "*in situ*" en la interfase sólido-líquido, donde los bloques de construcción aromáticos forman enlaces espontánea y selectivamente entre la porfirina libre de metal y las moléculas aromáticas bifuncionales. Los estudios de microscopía de efecto túnel (STM) confirman la capacidad de esta estrategia para generar COFs 2D basados en porfirinas π conjugadas sobre un soporte sólido.

Tian, Lei y sus colaboradores han reportado recientemente la reacción "*in situ*" de benceno-1,3,5-tricarbaldehído (C3, **215**) con diferentes diaminas aromáticas (C2) en la superficie de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). El COF se forma en la interfase sólido-líquido a temperatura ambiente o en un vacío bajo con calentamiento moderado. Las estructuras de panal 2D pueden ser obtenidas con recubrimiento casi completo de la superficie.³⁹⁵ El acoplamiento en superficie de la interfase líquido/HOPG representa el procedimiento de preparación más simple, que sólo implica disolver los monómeros en ácido octanoico y luego depositar la disolución sobre una superficie de HOPG a temperatura ambiente, obteniéndose un COF extendido en la superficie de forma espontánea. Por otro lado, la condensación en superficie a través de un calentamiento suave a bajo vacío exhibe una adaptabilidad más amplia a una variedad de monómeros. La mayor tasa de reversibilidad de la reacción y velocidad de difusión a temperatura elevada permiten la formación de COFs en la superficie con una alta uniformidad y cristalinidad, pudiendo extenderse un único dominio cristalino a más de 1 mm².

También se ha publicado un método de reacción autolimitante en la interfase sólido-vapor, como una estrategia adecuada para crear COFs 2D altamente ordenados de dos componentes a gran escala como **SCOF-LZU1** (obtenido a partir de 1,3,5-triformilbenceno (**TFB**, **215**) y *p*-fenilendiamina (**226**)).³⁹⁶ Un precursor disuelto (A) es precargado primero sobre el sustrato a través de su deposición por "*drop-casting*", esperando a la evaporación del disolvente. A continuación, se deposita encima el otro precursor disuelto (B) y todo el sistema se sella en un reactor cerrado en presencia de un agente de regulación termodinámico. Al calentar el reactor a una temperatura específica,

³⁹³ J. Greenwood, C. J. Baddeley. *Langmuir*, **2013**, 29, 653-657.

³⁹⁴ R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski and M. Kunitake, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, 14, 2211-2216.

³⁹⁵ L. R. Xu, X. Zhou, Y. X. Yu, W. Q. Tian, J. Ma, S. B. Lei. *ACS Nano*, **2013**, 7, 8066-8073.

³⁹⁶ X. H. Liu, C. Z. Guan, S. Y. Ding, W. Wang, H. J. Yan, D. Wang, L. J. Wan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10470-10474.

el precursor B se vaporiza y luego aterriza en la superficie cubierta del precursor A (Figura 81). El acoplamiento de los grupos reactivos de los precursores A y B llevada a cabo por separado produce la nucleación de **SCOF**. Dado que la velocidad a la que el precursor B alcanza la superficie y reacciona es muy baja, el precursor B recién vaporizado o el pequeño oligómero recién formado pueden difundir en la superficie y unirse a los núcleos de **SCOF** disponibles, dando como resultado el crecimiento de **SCOF**. La introducción del monómero está determinada por la presión de vapor de los precursores. En consecuencia, el enlace covalente se puede formar en la interfase sólido-vapor, lo que conduce al crecimiento de COFs de alta calidad. De esta forma, se pueden preparar distintas redes y topologías de alta calidad empleando enlaces imina sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) con dimensiones laterales significativamente grandes (Figura 81b).

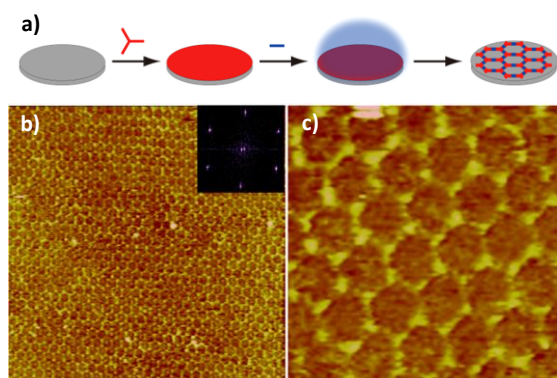


Figura 81. a) Diagrama esquemático de la reacción en la interfase sólido-vapor. b) Imagen STM a gran escala ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) de **SCOF-LZU1** con el recuadro representando el correspondiente espectro FFT de la imagen STM. c) Imagen STM de alta resolución ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) de **SCOF-LZU1**. Figura extraída de la ref. 396.

De manera similar han sido preparados dos COFs isómeros monocapa (**sCOFs**) con enlaces no aromáticos, sobre una superficie de HOPG empleando un autoclave y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como agente de control del equilibrio químico.³⁹⁷ Al compararlos con sistemas que poseen enlaces aromáticos rígidos, el uso de monómeros ditópicos sin anillos aromáticos como bloques de construcción (hidrazina (**227**) o glioxal (**209**)) contribuye a la formación de redes más desordenadas.

Recientemente, ha sido publicado un método para sintetizar un COF 2D aromático extendido basado en la química de Schiff con espesor monoatómico, sobre una monocapa de grafeno sintetizado sobre una lámina de cobre (SLG-cobre) por CVD, suministrando información a nivel molecular de la condensación en la superficie del grafeno.³⁹⁸

³⁹⁷ J. Y. Yue, X. H. Liu, B. Sun, D. Wang. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 14318-14321.

³⁹⁸ L. Xu, X. Zhou, W. Q. Tian, T. Gao, Y. F. Zhang, S. Lei, Z. F. Liu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 9564-9568.

Varios minutos después de aplicar una gota de la mezcla de los dos precursores, benceno-1,3,5-tricarbaldehído **PDA (215)** y *p*-fenilendiamina (**226**) en ácido octanoico, sobre la superficie de grafeno, el análisis de la superficie mediante STM muestra una capa adicional extendida del COF π conjugado **BTA-PDA**. El COF se extiende por toda la superficie del grafeno y la estructura final permanece impasible a los escalones de la lámina de cobre subyacente. Las técnicas de transferencia bien desarrolladas para el grafeno hacen posible la transferencia de material compuesto grafeno-superficie-COF a diversos sustratos, para investigar sus propiedades como un verdadero material 2D.

La posibilidad de generar COFs monocapa (sCOFs) en superficies abre el camino para el verdadero ensamblaje "*bottom-up*" de una amplia gama nanoarquitecturas supramoleculares soportas sobre sólidos diseñadas para diferentes aplicaciones. Además, pueden servir como plantillas superficiales para el crecimiento posterior de las arquitecturas 3D extendidas. Por otra lado, también existe un interés creciente hacia el desarrollo de métodos para la preparación de películas de COFs 2D en superficie.

A este respecto, Lei y sus colaboradores han reportado recientemente una manera no covalente para modificar grafeno tridimensional (3DG) con restos antraquinona a través de una síntesis en superficie de COFs bidimensionales.³⁹⁹ El procedimiento típico para la síntesis del material compuesto es el siguiente: 2,6-diaminoantraquinona (**DAAQ**, **231**) y benceno-1,3,5-tricarbaldehído (**BTA**, **215**) son disueltos en dimetilacetamida, añadiendo a la mezcla un 6 % en volumen de agua desionizada. La suspensión se usa directamente para empapar el 3DG y, a continuación, el material compuesto es calentado bajo una atmósfera de argón. Esta estrategia permite el crecimiento orientado de películas delgadas del COF en el 3DG debido al "efecto epitaxial" de van der Waals que facilita el buen contacto conductor.

Recientemente, el grupo del profesor Bao ha desarrollado un método para fabricar películas delgadas de un material basado en un COF compatible con la fabricación de un dispositivo transistor, mediante reacción de los monómeros en una placa Petri cubierta durante 2 días bajo condiciones ambientales, formándose una película altamente reflectante en la interfase disolución-aire, la cual queda retenida en la interfase debido a la tensión superficial. Esta película puede ser recogida de la superficie de la disolución usando pinzas o sustratos tales como vidrio u obleas de silicio, y posteriormente se lava mediante su transferencia varias veces por placas de Petri que contienen DMF limpio. La microscopía de fuerza atómica (AFM) mostro que estas películas se componen de estructuras en forma de tela de encaje de aproximadamente 50 nm de espesor.⁴⁴ Los intentos de crecimiento directo de las películas de COF sobre los sustratos no proporcionaron películas lo suficientemente buenas para este propósito. La síntesis de películas COF en sustratos de silicio amino funcionalizados ha sido realizada como un material alternativo para biosensores, mediante la reacción de estos sustratos con los

³⁹⁹ Z. Zha, L. Xu, Z. Wang, X. Li, Q. Pan, P. Hu, S. Lei. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 17837-17843.

monómeros en presencia de ácido acético acuoso como catalizador 120 °C.⁴⁰⁰ También fueron obtenidas "*in situ*" películas delgadas orientadas de COFs basados en tetratrafalvaleno a partir de una fase líquida sobre sustratos de Si/SiO₂ y vidrio recubierto con ITO.⁴⁰¹

II.1.2.4 Modificación postsintética de COFs basados en enlace imina.

La posibilidad de modificación post-sintética de materiales porosos en general y de sistemas COF, en particular, ofrece una ruta eficaz para incorporar grupos funcionales o especies metálicas en los poros y por tanto, adaptar el entorno estructural y químico de los poros.⁴⁰² A continuación, se revisaran las diferentes estrategias desarrolladas hasta la fecha para la modificación post-sintética de estos COFs. Cabe señalar que éste es un campo todavía poco explorado.

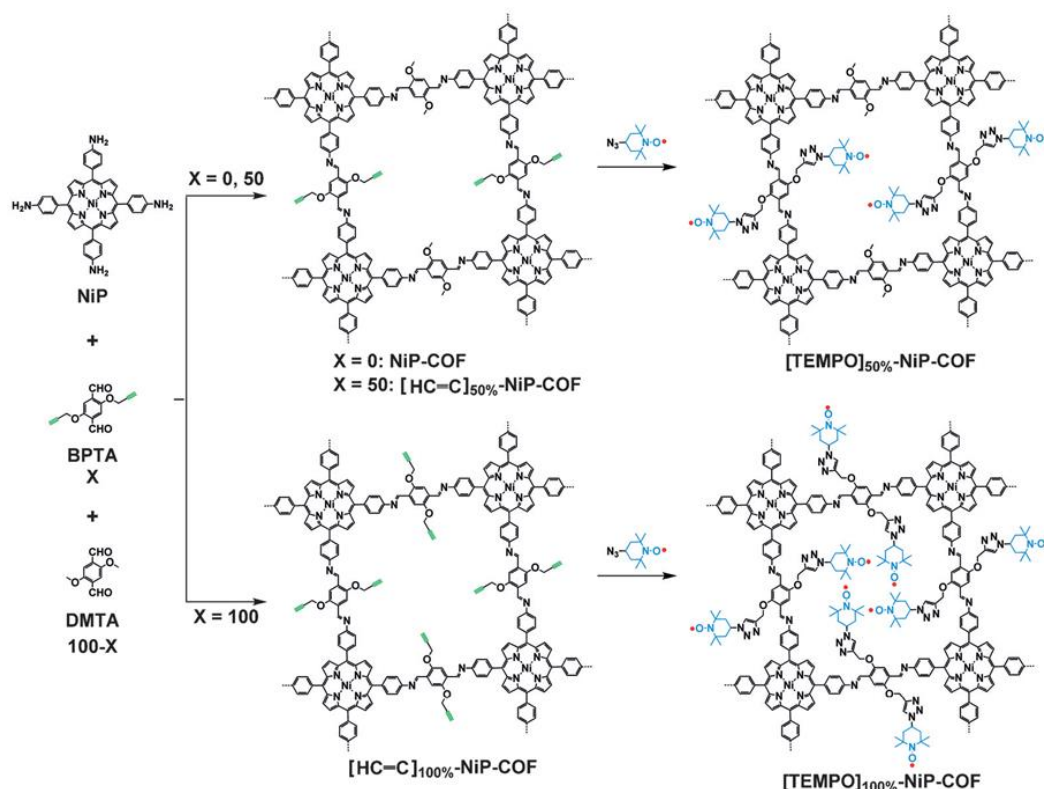
II.1.2.4.1 Interconversión de grupos funcionales mediante modificación postsintética.

Los COFs con estructuras de pared de poro altamente funcionalizadas son difíciles de obtener a través de reacciones de policondensación directa. Las reacciones "*click*" constituyen una excelente herramienta para la funcionalización sistemática de COFs con diferentes propósitos. Por tanto, los COFs convencionales que incorporan bloques de construcción alquil funcionalizados son plataformas activas para la funcionalización post-sintética de la pared del canal. La reacción de 2,5-bis(2-propinilo)tereftalaldehído (**BPTA**, **208**) y 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (**DMTA**, **205**) en diferentes relaciones molares con 5,10,15,20-tetrakis(*p*-tetrafenilamino)porfirina de níquel (**NiP**, **241**) bajo condiciones solvotermales produjo la familia de COFs denominada **NiPCOF**, con unidades etínicas en las paredes del COF. Posteriormente, los grupos etinilo experimentan una reacción "*click*" con 4-azido-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo de una manera suave y limpia para producir los COFs funcionalizados [**TEMPO**]_{50%}-**NiP-COF** y [**TEMPO**]_{100%}-**NiP-COF** de forma cuantitativa (Esquema 68).⁴⁸

⁴⁰⁰ P. Wang, M. Kang, S. Sun, Q. Liu, Z. Zhang, S. Fang. *Chin. J. Chem.*, **2014**, 32, 838-843.

⁴⁰¹ S. L. Cai, Y. B. Zhang, A. B. Pun, B. He, J. H. Yang, F. M. Toma, I. D. Sharp, O. M. Yaghi, J. Fan, S. R. Zheng, W. G. Zhang, Y. Liu. *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 4693-4700.

⁴⁰² a) X. Chen, N. Huang, J. Gao, H. Xu, F. Xu, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6161-6163. b) K. Nomura, S. Zhang. *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2342-2362.



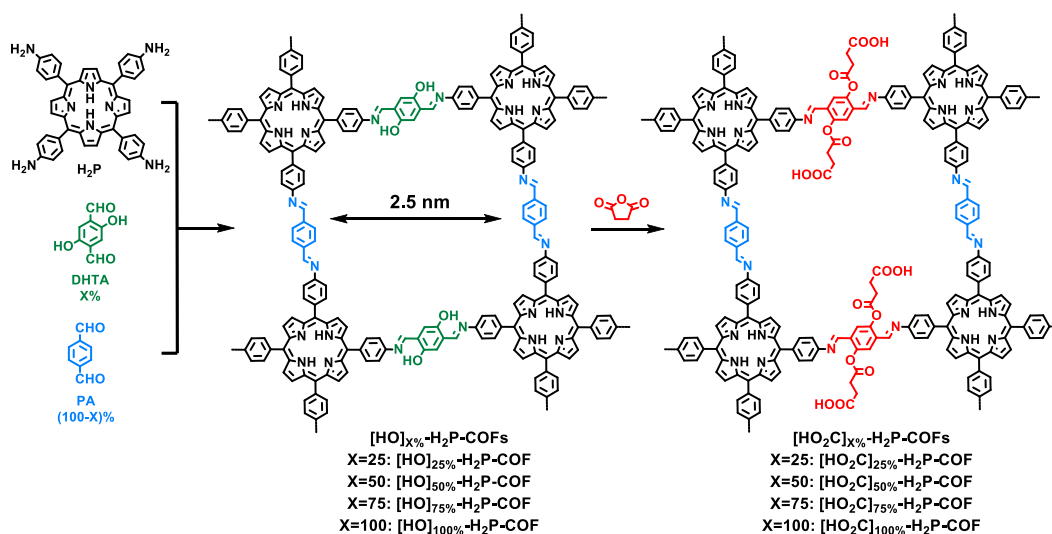
Esquema 68. Síntesis de los radicales [TEMPO]_n-NiP-COF. Figura extraída de la ref. 48.

De manera similar, han sido llevadas a cabo reacciones "click" cuantitativas entre las unidades etinilo de varios COFs y diferentes compuestos azida para anclar una variedad de grupos funcionales, incluyendo etilo, acetato, hidroxilo, ácidos carboxílicos y grupos amino.⁴⁰³ Estos grupos varían desde hidrófobo a hidrófilo y de básico a ácido, permitiendo el acoplamiento covalente a medida en las paredes del poro. Por último, también han sido obtenidos COFs quirales mediante el anclaje de centros quirales ((S)-pirrolidina) en las paredes del canal a través de una reacción "click" azida-etinilo.³⁷⁶

Otra estrategia para la funcionalización de la pared del canal es el uso de la reacción de apertura de anillo con anhídrido succínico, realizada por las unidades fenol en las paredes del poro de los COFs convencionales basados en iminas, lo cual permite la incorporación de grupos ácido carboxílico, creando nuevas versiones de los COFs con diferentes propiedades (Esquema 69). Cabe destacar que, en comparación con la química "click", este tipo de reacción está libre de catalizadores metálicos y se produce fácil y limpiamente, lo cual representa una forma prometedora de modular la pared del canal.⁴⁰⁴

⁴⁰³ N. Huang, R. Krishna, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7079-7082.

⁴⁰⁴ N. Huang, X. Chen, R. Krishna, D. Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 2986-2990.



Esquema 69. Síntesis de los COFs $[HO_2C]_X\% \cdot H_2P\text{-COF}$ que permite la incorporación de grupos ácido carboxílico en las paredes de los poros del COF. Figura extraída de la ref. 404.

Todos estos métodos permiten la incorporación de cantidades controladas de diferentes grupos funcionales que no se pueden obtener por reacción directa, y por tanto, nuevas versiones del COF con diferentes propiedades.

II.1.2.4.2 Iones metálicos y complejos incorporados en COFs.

Como ha sido demostrado en la química de coordinación, los ligandos tipo imina son versátiles en la incorporación de una variedad de iones metálicos. A modo de ejemplo, por tratamiento de un COF basado en imina con una disolución de $Pd(OAc)_2$ en diclorometano a temperatura ambiente, se preparó un COF con el ión metálico coordinado a nitrógenos imina.³⁵⁷ Por tanto, los COFs diseñados apropiadamente pueden ser funcionalizados adicionalmente mediante la coordinación con el metal apropiado.

Otro COF basados en enlaces imina y, diseñado con sitios de anclaje disponibles en las paredes del canal, han sido metalados por tratamiento de los grupos catecol del COF con una disolución de oxiacetoniilacetato de vanadio (IV) $[VO(acac)_2]$ en THF,^{402a} demostrando el potencial de los COFs cristalinos como soportes para la construcción supramolecular. El tratamiento introdujo grupos $V=O$ en las paredes del canal con una conversión casi cuantitativa, provocando un cambio de color de rojo a negro en el material obtenido (**VO@Py-2,3-DHPh COF**) y una disminución del área superficial BET de 1432 a 1048 $m^2 \cdot g^{-1}$. Sin embargo, **VO@Py-2,3-DHPh COF** mantuvo la cristalinidad y mostró un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de 458 a 468 nm. Debido a que los grupos $V=O$ son centros catalíticos conocidos,^{402b} el material constituye un interesante sistema catalítico heterogéneo.

II.1.3 Potenciales aplicaciones de COFs basados en enlaces imina.

Muchos compuestos orgánicos pueden ser eficientemente producidos y procesados a gran escala, así como modificados fácilmente mediante las versátiles herramientas de la química orgánica.^{405,406} En el caso de los COFs, la capacidad de diseñar el material deseado sobre una base molecular permite el ajuste fino de sus diferentes características, tales como el tamaño de poro, la funcionalización adecuada, el intervalo de energía, el potencial de ionización, la afinidad electrónica o la absorbancia y emisión de luz. Estas características, unidas a la buena estabilidad química y térmica de los COFs basados en enlaces imina, han permitido el rápido desarrollo de aplicaciones para esta nueva familia de materiales orgánicos.

II.1.3.1 Almacenamiento de gases.

Los llamados materiales porosos avanzados,^{407,408} tales como MOFs, redes poliméricas porosas y zeolitas han recibido mucha atención debido a su potencial uso en almacenamiento^{409,410} y separaciones de gases,⁴¹¹ incluyendo la captura de CO₂⁴¹² e hidrocarburos y separaciones de líquidos.^{413,414} Entre este tipo de materiales porosos, los COFs han surgido recientemente como una alternativa realista para aplicaciones de almacenamiento de gas debido a que son ligeros, térmicamente muy estables, cristalinos y exhiben porosidad permanente.^{345,349} Gran parte del interés surge de la utilización de la química reticular en su diseño,⁴¹⁵ que facilita el ensamblaje modular de materiales con topología predecible y el control a escala atómica sobre su química superficial interna. Por tanto, se han llevado a cabo varios estudios teóricos para racionalizar la absorción de gas de los diferentes COFs en términos de volumen de poro, tamaño de poro o calor isostérico.⁴¹⁶⁻⁴¹⁹ Se pueden usar estos principios para diseñar COFs basados en topologías subyacentes específicas adecuadas para almacenar adsorbatos específicos.

⁴⁰⁵ H. Hoppe, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1924-1945.

⁴⁰⁶ G. Li, R. Zhu, Y. Yang. *Nat. Photonics*, **2012**, *6*, 153-161.

⁴⁰⁷ T. A. Makal, J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7761-7779.

⁴⁰⁸ A. G. Slater, A. I. Cooper. *Science*, **2015**, *348*, 988-990.

⁴⁰⁹ M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 782-835.

⁴¹⁰ R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 703-723.

⁴¹¹ J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 869-932.

⁴¹² K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. R. Long. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724-781.

⁴¹³ Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna, J. R. Long. *Science*, **2013**, *340*, 960-964.

⁴¹⁴ K. A. Cychosz, R. Ahmad, A. J. Matzger. *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 293-302.

⁴¹⁵ O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim. *Nature*, **2003**, *423*, 705-714.

⁴¹⁶ J. L. Mendoza-Cortes, S. S. Han, W. A. Goddard. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 1621-1631.

⁴¹⁷ R. Babarao, R. Custelcean, B. P. Hay, D. E. Jiang. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 5349-5356.

⁴¹⁸ D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9240-9245.

⁴¹⁹ W. Li, Y. Pang, J. Zhang. *J. Mol. Model.*, **2014**, *20*, 2346.

COF	Bloques de construcción	Tamaño medio de poro (Å)	Área superficial BET (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (V _p) (cm ³ ·g ⁻¹)	Adsorción H ₂ ^a (% peso)	Adsorción CH ₄ ^b (% peso)	Adsorción CO ₂ ^c (% peso)	Ref.
ILCOF-1	222 + 226	23	2723	1.21	1.3	0.9	6.0	431
CTV-COF-1	220 + 226	14.8	1245	0.94	1.3	—	—	378
CTV-COF-2	220 + 228a	21.6	1170	1.07	0.75	—	49.1 ^d	378
TAPB-TFPB	233 + 217	40	229	—	0.68	—	4	42
iPrTAPB-TFPB	234 + 216	50	391	—	0.43	—	3.1	42
N-COF	235a + 215	11	1700	0.84	—	—	120	424
[OH] _x -H ₂ P-COF	202 + 204 + 240	25	1054-1284	0.78-1.02	—	—	46-63	412
[HO ₂ C] _x -H ₂ P-COF	Desde [OH] _x -H ₂ P-COF	14-22	364-786	0.43-0.66	—	—	96-174	412
[C≡C] _x -H ₂ P-COF	240 + 208 + 204	16-25	426-1474	0.28-0.75	—	—	39-72	412
[Et] _x -H ₂ P-COF	Desde [C≡C] _x -H ₂ P-COF	15-22	187-1326	0.18-0.55	—	—	38-55	412
[MeOAc] _x -H ₂ P-COF	Desde [C≡C] _x -H ₂ P-COF	11-21	156-1238	0.14-0.51	—	—	65-84	412
[AcOH] _x -H ₂ P-COF	Desde [C≡C] _x -H ₂ P-COF	13-22	186-1252	0.18-0.52	—	—	94-117	412
[EtOH] _x -H ₂ P-COF	Desde [C≡C] _x -H ₂ P-COF	14-22	214-1248	0.19-0.56	—	—	84-92	412
[EtNH ₂] _x -H ₂ P-COF	Desde [C≡C] _x -H ₂ P-COF	13-22	382-1402	0.21-0.58	—	—	97-116	412

Tabla 21. Información estructural y capacidad de adsorción de gases de COFs basados en enlaces imina (^a Adsorción de H₂ medida a 1 bar y 77 K. ^b Adsorción de CH₄ a 1 bar y 273 K. ^c Adsorción de CO₂ a 1 bar y 273 K, a menos que se indique lo contrario. ^d Medido en 298 K y 50 bar).

Los primeros ejemplos de COFs para aplicaciones de almacenamiento de gas se basaron en enlaces B-O reversibles, con buena capacidad de almacenamiento de gas pero muy sensibles al agua y la humedad.³⁵⁷ En este sentido, los COFs 2D y 3D con enlaces imina muestran un alto potencial de adsorción y almacenamiento de gas unido a una apreciable estabilidad química y térmica.^{369,370}

Aunque la Tabla 21 recoge un resumen de los datos de adsorción más relevantes ya reportados en COFs basados en enlaces imina, se destacarán algunos ejemplos notables de COFs basados en enlaces imina que han sido diseñados para mejorar la absorción de gases.

En 2013, el grupo del profesor El Kaderi publicó el primer ejemplo de un COF con enlaces imina (**ILCOF-1**, Figura 82) para almacenamiento de gases,⁴²⁰ sintetizado por condensación entre 1,3,6,8-tetrakis(*p*-formilfenil)pireno (**222**) y *p*-fenilendiamina (**226**) en condiciones solvotermales. Se determinó que poseía un área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 2723 m²·g⁻¹ con una distribución de tamaño de poro de alrededor de 23 Å, muy similar a la calculada por el modelo de anchura de poro (24.3 Å) definida por la distancia entre los enlazadores fenilo, así como un volumen total de poro

⁴²⁰ M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, Z. Kahveci, T. E. Reich, R. S. Ding, H. M. El-Kaderi. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 3324-3328.

de $1.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Tanto el área superficial calculada como la distribución del tamaño de poro son considerablemente más altos que los previamente reportados para otros COFs cristalinos basados en imina, probablemente como consecuencia de la presencia de unidades de pireno expandidas que mejoran la porosidad y, por tanto, el rendimiento de almacenamiento a alta presión (Figura 82).⁴²¹ La cantidad absoluta adsorbida de CH_4 era de $92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ a 298 K y 35 bar, lo que sigue siendo inferior al objetivo marcado por el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE).⁴²² Por otro lado, la adsorción gravimétrica absoluta de hidrógeno a 77 K y 40 bar es de $61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ligeramente por encima del objetivo fijado para 2015.⁴²³ Finalmente, la capacidad de adsorción volumétrica de CO_2 a 298 K y 35 bar es de $587 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, que es aproximadamente ocho veces la densidad de dióxido de carbono a la misma temperatura y presión.

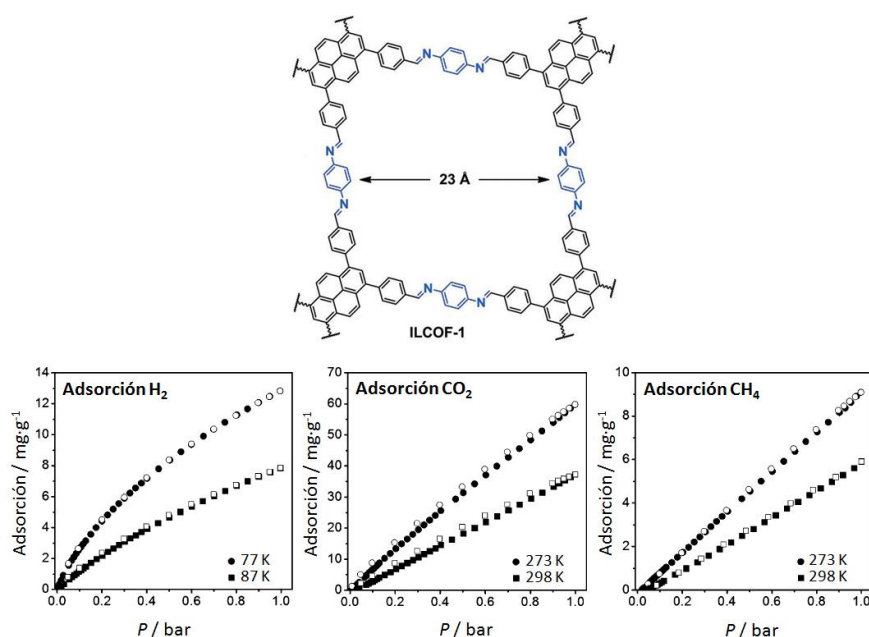


Figura 82. Arriba: Estructura química de **ILCOF-1**. Parte inferior: Mediciones de adsorción de hidrógeno, dióxido de carbono y metano para **ILCOF-1**. Figura extraída de la ref. 416.

Basándose en investigaciones previas sobre polímeros con microporosidad intrínseca que contienen restos en forma de corona, en 2014, Song y sus colaboradores publicaron dos nuevos COFs basados en ciclotrimeratrileno (CTV),³⁷⁸ cuya adsorción máxima de hidrógeno fue del 1.3 % en peso a 1.1 bar y 1.23 % en peso a 1 bar, similar a la observada para **ILCOF-1**. Por otro lado, la adsorción máxima de CO_2 fue del 49.1 % en peso.

⁴²¹ Y. H. Jin, Y. L. Zhu, W. Zhang. *CrystEngComm*, **2013**, 15, 1484-1499.

⁴²² T. Burchell, M. Rogers. *SAE Tech. Pap. Ser.*, **2000**, 01-2205.

⁴²³ S. Amirjalayer, R. Q. Snurr, R. Schmid. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4921-4929.

En 2015, fue sintetizado un nuevo COF (**N-COF**) rico en nitrógeno basado en enlaces imina a partir de dos unidades de construcción triangulares, la 2,4,6-tris(4-aminofenil)-1,3,5-triazina (**235a**) y el 1,3,5-triformilbenceno (**215**) bajo condiciones solvotermales.⁴²⁴ El área superficial BET calculada fue de $1700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, con un volumen total de poro de $0.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Su distribución de tamaño de poro fue calculada usando el método DFT, revelando una estrecha distribución de 11 Å . La estructura rica en nitrógeno proporciona una capacidad volumétrica de captación de CO_2 de hasta $61.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 atm, 273 K) y $32.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 atm, 298 K). Por otra parte, la capacidad de adsorción de CH_4 era de 34.4 (1 atm, 273 K) y $11.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 atm, 298 K). Por último, en el caso de N_2 fue de sólo $3.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 atm, 273 K), lo que indica su alta selectividad de adsorción de CO_2 frente a N_2 en las mismas condiciones, lo cual puede deberse a la abundancia de átomos de nitrógeno en la pared de poro que interactúan más favorablemente con moléculas de CO_2 polarizables a través de interacciones dipolo-cuadrupolo.

Murugavel y sus colaboradores prepararon una serie de COFs basados en imina o β -cetoenamina que comprenden diseños [3+3] menos explorados.⁴² La reacción de 1,3,5-tris(4'-aminofenil)benceno (**TAPB**, **233**) y 1,3,5-tris(4'-amino-3',5'-isopropilfenil)benceno (**iPrTAPB**, **234**) con 1,3,5-tris(4'-formilfenil)benceno (**TFPB**, **217**) y 1,3,5-triformilfloroglucinol (**TFP**, **216**) en dioxano seco y ácido acético (catalizador) resultó en la formación de las estructuras cristalinas 2D **TAPB-TFPB**, **iPrTAPB-TFPB**, **TAPB-TFP** e **iPrTAPB-TFP** con distribuciones de tamaño de poro de 40 Å , 50 Å , 26 Å y 34 Å , respectivamente. Se determinaron áreas superficiales BET entre 229 y $756 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ siguiendo el orden: **iPrTAPB-TFP** > **TAPB-TFP** > **iPrTAPB-TFPB** > **TAPB-TFPB**, lo cual se comprende razonablemente, ya que al aumentar el tamaño de los bloques de construcción, las posibilidades de entrecruzamiento de la red aumentan, lo que conduce a una disminución de la superficie.⁴²⁵ Los bloques de construcción **TFPB** (**217**) son mucho más grandes que los **TFP** (**216**), por lo que los COF basados en **TFPB** muestran áreas de superficiales menores. La diferencia en las áreas superficiales de los COFs contruidos a partir de **iPrTAPB** (**234**) y **TAPB** (**233**) es relativamente pequeña y está dictada esencialmente por la presencia de grupos isopropilo voluminosos, que pueden obstaculizar el proceso de entrecruzamiento de la red. Se evaluaron las capacidades de absorción de CO_2 a 1 bar y 273 K, siendo de un 4 % (**TAPB-TFPB**), 3.1 % (**iPrTAPB-TFPB**), 18 % (**TAPB-TFP**) y 10.5 % en peso (**iPrTAPB-TFP**), que sigue el orden **iPrTAPB-TFPB** < **TAPB-TFPB** < **iPrTAPB-TFP** < **TAPB-TFP**. La gran diferencia en las capacidades de adsorción de los COFs TFP puede atribuirse al impedimento estérico causado por los grupos isopropilo y, los mejores valores observados para los derivados **TFP** pueden deberse a la gran cantidad de sitios con heteroátomos activos en la pared del poro debido al uso del bloque de construcción 1,3,5-triformilfloroglucinol (**216**).

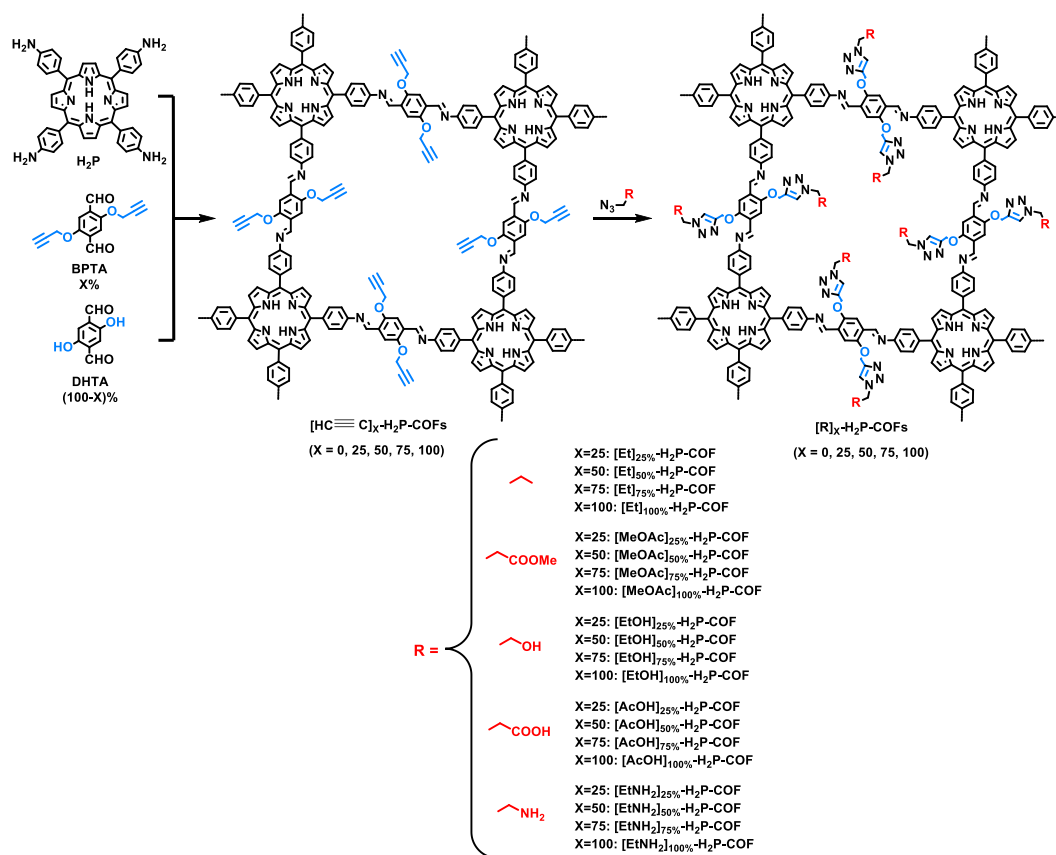
⁴²⁴ Q. Gao, L. Bai, X. Zhang, P. Wang, P. Li, Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao. *Chin. J. Chem.*, **2015**, 33, 90-94.

⁴²⁵ Y. Zhu, H. Long, W. Zhang. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 1630-1635.

Más recientemente, se han preparado COFs basados en imina que pueden soportar grupos reactivos accesibles y de contenido ajustable en las paredes de los poros unidimensionales.^{403,404} Estos COFs son plataformas ideales en la ingeniería superficial de la pared del poro, destinados a anclar diversos grupos funcionales que van desde unidades hidrófobas a hidrófilas y desde grupos básicos a ácidos, con contenidos de carga controlables. Jian y sus colaboradores demostraron que este enfoque permite el desarrollo de varios COFs hechos a medida con porosidades y funcionalidades sistemáticamente modulables, manteniendo al mismo tiempo la cristalinidad.⁴⁰³ Con este objetivo, se desarrolló un sistema de reacción de tres componentes que consistía en 5,10,15,20-tetrakis-(*p*-tetrafenilamino)porfirina (**240**) con una mezcla de 2,5-bis(2-propinilo)tereftalaldehído (**BPTA**, **208**) y 2,5-dihidroxitereftalaldehído (**DHTA**, **204**) en distintas relaciones molares ($X = [\text{BPTA}]/([\text{BPTA}] + [\text{DHTA}])$), para la síntesis de cuatro COFs con diferentes contenidos de etinilo en sus unidades borde (Esquema 70, $[\text{HC}\equiv\text{C}]_X\text{-H}_2\text{P-COFs}$, $X = 25, 50, 75$ y 100). Esta estrategia puede utilizarse para seleccionar eficientemente estructuras de poro adecuadas como adsorbentes de gas.

A continuación, realizaron reacciones "click" cuantitativas entre las unidades etinilo y compuestos azida para anclar los grupos deseados en las paredes del poro, obteniendo diferentes COFs 2D con poros funcionalizados con una variedad de grupos funcionales, incluyendo grupos etilo, acetato, hidroxilo, ácido carboxílico y amino (Esquema 70).

Tanto la superficie BET como el volumen de poro disminuyen en la serie $[\text{HC}\equiv\text{C}]_X\text{-H}_2\text{P-COFs}$ cuando el contenido de etinilo aumenta, lo que indica que los grupos etinilo ocupan el espacio poroso. Tras la posterior funcionalización "click" de los COFs, el tamaño de poro disminuyó continuamente de mesoporos a supermicroporos, permitiendo el ajuste sistemático de los tamaños de poro de 2.2 a 1.9, 1.6 y 1.5 nm, el cual no es posible conseguir mediante policondensación directa. La captación de CO_2 en esta serie fue determinada a 1 bar para temperaturas de 273 y 298 K, obteniéndose los mejores valores para aquellos COFs que pueden establecer interacciones específicas con el CO_2 , como por ejemplo los derivados con unidades éster polares que pueden interaccionar con el CO_2 a través de interacciones dipolo, los derivados ácido y alcohol a través de interacciones dipolo y enlaces hidrógeno y los grupos amino mediante pares ácido-base. Curiosamente, todos estos COFs muestran su capacidad máxima cuando $X = 50$. El cambio dramático en la adsorción de CO_2 es el resultado de un equilibrio entre dos efectos contradictorios, una mayor afinidad y una disminución de la porosidad en la adsorción.



Esquema 70. Ingeniería superficial en los poros de COFs basados en imina con varios grupos funcionales a través de reacciones "click". Figura extraída de la ref. 403.

Otra estrategia de ingeniería superficial de la pared porosa desarrollada también por este grupo consistió en la síntesis de un COF 2D basado en imina ($[HO]_X-H_2P-COF$) con porfirina en los vértices y unidades de fenol en las paredes del poro, que muestra una baja capacidad de adsorción de CO_2 ,⁴⁰⁴ sin embargo, los grupos fenol experimentan una reacción cuantitativa de apertura de anillo con anhídrido succínico que ancla grupos ácido carboxílico en las paredes del canal ($[HO_2C]_X-H_2P-COF$), cuyo contenido se puede controlar ajustando la cantidad de grupos fenol a través del sistema de condensación de tres componentes con una mezcla de 2,5 dihidroxitereftalaldehído (**DHTA**, **204**) y tereftaldehído (**202**) ($[HO]_X-H_2P-COFs$), $X = [DHTA] / [DHTA] + [PA]$). Este método permite obtener densidades de ácido carboxílico desde 25 a 100 %.

El área superficial BET disminuyó de 786 a 364 $m^2 \cdot g^{-1}$, el tamaño de poro de 2.2 a 1.4 nm y el volumen del poro de 0.78 a 0.43 $cm^3 \cdot g^{-1}$, a medida que el contenido de grupos carboxílicos aumentó del 25 hasta el 100 %, debido al llenado del espacio poroso por las grupos funcionales añadidos a las paredes del canal.

La adsorción de CO₂ para [HO]_x%-H₂P-COFs a presiones de hasta 1 bar y temperaturas de 273 y 298 K, mostro capacidades bajas entre 46 y 63 mg·g⁻¹ a 273 K y entre 31 y 35 mg·g⁻¹ a 298 K, sin embargo, los [HO₂C]_x%-H₂P-COFs exhibieron capacidades de adsorción de CO₂ espectacularmente aumentadas, de 2.2 a 2.8 veces mayores que los análogos fenólicos. Curiosamente, la capacidad de adsorción de [HO₂C]_x%-H₂P-COFs aumentó en proporción a su contenido en ácido carboxílico que confirma claramente la efectividad de la funcionalización en la mejora de la adsorción.

Estas contribuciones muestran los beneficios del uso de la ingeniería precisa de la superficie de los poros como una estrategia clave para la captura selectiva de gases en los COFs.

II.1.3.2 Adsorción de grandes moléculas.

La inmovilización de enzimas en materiales mesoporosos es potencialmente útil para aplicaciones tales como biosensores y biocatalizadores, porque puede aumentar la reciclabilidad de las costosas enzimas y también mejorar su estabilidad bajo condiciones extremas. Sin embargo, la aplicación de los COFs en este campo es todavía limitada debido principalmente al pequeño tamaño de los poros. Existen algunos ejemplos en la bibliografía de COFs mesoporosos basados en ácido borónico,^{379,426} pero su inestabilidad química impide su uso en el almacenamiento de fármacos y enzimas.^{367,427}

El primer ejemplo de un COF basado en imina químicamente estable y mesoporoso (COF-DhaTab) fue descrito por el grupo del profesor Banerjee en 2015, y fue diseñado con el fin de estudiar la adsorción y almacenamiento de la enzima tripsina en los poros.³⁷³ La síntesis se realizó mediante reacción entre 2,5dihidroxitereftalaldehído (**204**) y 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (**233**) en condiciones solvotermales, obteniendo un COF altamente cristalino, con una alta área superficial de ~1500 m²·g⁻¹ y una distribución de tamaño de poro de 3.7 nm. Dado que COF-DhaTab es de naturaleza mesoporosa y tiene estabilidad química en un tampón de fosfato-agua, es adecuado realizar estudios de adsorción de proteínas. La tripsina es una proteína globular que tiene un tamaño hidrodinámico de ~3.8 nm, cercano al tamaño de poro del COF, encontrándose que la capacidad máxima de almacenamiento de tripsina era de 15.5 mmol·g⁻¹, reteniendo aproximadamente el 60 % de la actividad de la enzima libre. También fue estudiado el proceso de carga y liberación del anticancerígeno doxorubicina (DOX). La carga alcanzo valores de 0.35 mg·g⁻¹ y el perfil de liberación del fármaco muestra una liberación lenta de DOX (42 %) después de 7 d en tampón de fosfato (pH = 5). Este resultado abre el

⁴²⁶ S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, S. Takahashi, S. Irle, T. Nakamura, D. Jiang. *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 4505-4511.

⁴²⁷ Y. Du, K. M. Mao, P. Kamakoti, P. Ravikovitch, C. Paur, S. Cundy, Q. C. Li, D. Calabro. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4606-4608.

camino para el futuro uso de este tipo de COFs para la adsorción y liberación reversible de fármacos.

II.1.3.3 Sensores.

Además de la captura de gases, la quimio-detección es otra área de interés significativo que ha sido explorado para los COFs. Como ya se mencionó en la sección anterior, el grupo del profesor Murugavel preparó una serie de COFs basados en imina y β -cetoenamina que comprenden los diseños [3+3] llamados **TAPB-TFPB**, **iPrTAPB-TFPB**, **TAPB-TFP** e **iPrTAPB-TFP**,⁴² los cuales están dotados de fluorescencia y capacidad de detección química de analitos polinitroaromáticos, al desactivarse eficazmente la fluorescencia en presencia de diversas concentraciones de diferentes compuestos tales como ácido pícrico (**PA**), dinitrotolueno (**DNT**), *p*-dinitrobenceno (***p*-DNB**) y *m*-dinitrobenceno (***m*-DNB**). En particular, el **PA** es el inhibidor más eficaz entre todos ellos, lo que podría ser debido a la transferencia de protones desde el **PA** a los átomos de nitrógeno de los COFs.

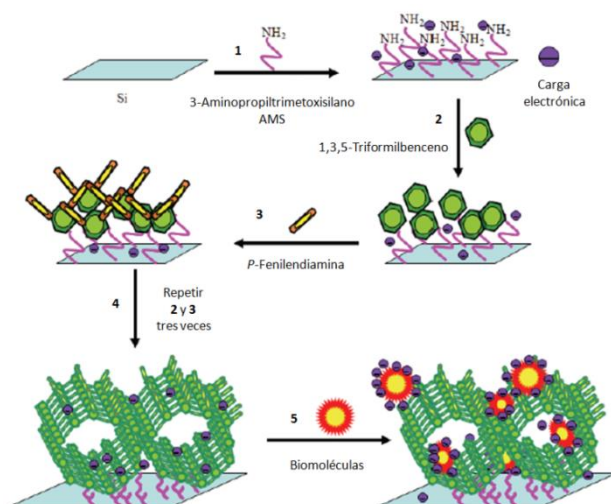


Figura 83. Construcción del COF con enlaces imina en la superficie para adsorción biomolecular. Modificado de la ref. 400.

Recientemente, también han sido sintetizados COFs basados en triazatruxeno con enlaces imina que muestran una naturaleza de activación y desactivación de respuesta rápida de la fluorescencia frente a vapores de arenos ricos y deficientes en electrones.⁴³ Estos COFs poseen una débil interacción con arenos ricos en electrones, por lo que la detección mediante fluorescencia de arenos ricos en electrones puede ser aprovechada convenientemente.

No sólo han sido desarrollados sensores químicos basados en COFs sino también biosensores. En 2014, Wang, Fang y sus colaboradores publicaron el uso de un COF basado en imina como biosensor para la adsorción de albúmina de suero bovino (**BSA**) y como sonda de inmovilización de ADN (Figura 83).⁴⁰⁰

En este caso, no se utiliza la síntesis en volumen del COF sino la condensación de los bloques de construcción sobre un sustrato de silicio amino funcionalizado (**Si-AMS**). De este modo, se puede hacer reaccionar **Si-AMS** con 1,3,5-triformilbenceno (**215**) en presencia de un catalizador ácido para producir **Si-AMS-CHO-1**, que posteriormente se hace reaccionar con *p*-fenilendiamina (**226**) dando lugar a **Si-AMS-NH₂-1**. A continuación, la superficie de silicio tratada se hace reaccionar alternativamente con 1,3,5-triformilbenceno y *p*-fenilendiamina tres veces más, proporcionando diferentes materiales denominados **Si-AMS-CHO-2**, **Si-AMS-NH₂-2**, **Si-AMSCO-3**, **Si-AMSNH₂-3**, **Si-AMS-CHO-4** y **Si-AMS-NH₂-4**, respectivamente. Puesto que se retienen una gran cantidad de grupos amino en las películas de COF funcionales, las biomoléculas pueden adherirse debido a las fuertes interacciones electrostáticas, y los experimentos de inmovilización de biomoléculas en la superficie del COF **Si-AMS-NH₂-4** mediante métodos electroquímicos mostraron claramente que los valores de resistencia a la transferencia de carga de los electrodos compuestos disminuyen, indicando que la adsorción de biomoléculas sobre películas de COF puede fortalecer la actividad electroquímica de la película funcional. Este trabajo representa un primer ejemplo de cómo un COF funcionalizado puede encontrar ser empleado también como biosensor.

II.1.3.4 Derivados COF basados en enlaces imina como catalizadores.

En comparación con los materiales porosos amorfos, los materiales porosos cristalinos como zeolitas inorgánicas⁴²⁸ y MOFs⁴²⁹ tienen un gran potencial en catálisis debido a su regularidad estructural.⁴³⁰ Con el fin de desarrollar COFs para aplicaciones de catálisis, se deben abordar dos cuestiones básicas pero importantes. Una es que el COF catalizador debe mostrar una alta estabilidad a tratamientos térmicos, agua, y a la mayoría de los disolventes orgánicos. Otra es que el material COF debe tener sitios catalíticos activos o ser capaz de incorporar especies catalíticas. Como ya hemos visto, los COF basados en enlaces imina cumplen el primer requisito como catalizadores robustos. Además, la química de la coordinación ha demostrado claramente que los ligandos de tipo imina (base de Schiff) son versátiles en la incorporación de una gran variedad de iones metálicos,⁴³¹ por tanto, los COFs basados en enlaces imina se han revelado como

⁴²⁸ A. Corma. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373-2420.

⁴²⁹ A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4606-4655.

⁴³⁰ A. Thomas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 8328-8344.

⁴³¹ G. Singh, P. A. Singh, A. K. Sen, K. Singha, S. N. Dubeya, R. N. Handa, J. Choi. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2002**, 32, 171-187.

excelentes plataformas para ser utilizados como catalizadores en catálisis clásica heterogénea, fotocátalisis y electrocátalisis.

II.1.3.4.1 Catalizador heterogéneo.

En 2011, el grupo del profesor Wang publicó el primer ejemplo de un COF basado en imina, denominado **COF-LZU1**, para catálisis.³⁵⁷ Fue sintetizado por reacción entre 1,3,5-triformilbenceno (**215**) y p-fenilendiamina (**226**) en condiciones solvotermales. **COF-LZU1** posee una estructura bidimensional laminar en capas eclipsadas, haciendo posible la incorporación de iones metálicos. De este modo, se coordinó paladio (II) al **COF-LZU1** mediante un sencillo tratamiento con Pd(OAc)₂ a temperatura ambiente.

La actividad catalítica de **Pd/COF-LZU1** fue examinada en reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura, aplicada ampliamente en medios homogéneos para la formación de enlaces C-C,^{258a} mostrando una alta actividad catalítica. Las reacciones de yoduros de arilo sustituidos con un grupo dador o aceptor de electrones catalizadas por un 0.5 % en moles de **Pd/COF-LZU1**, proporcionaron los productos de acoplamiento cruzado con excelentes rendimientos (96-98 %) en rangos de tiempo de 2.5-4 h a 150 °C, incluso para bromobenzenos menos activos. Además, cuando se usaba solo un 0.1 % en moles de catalizador, la reacción también funcionaba bien pero con tiempos de reacción más largos (5 h). Curiosamente, en comparación con un MOF que contiene Pd-(II),⁴³² **Pd/COF-LZU1** requirió menos carga de catalizador y un tiempo de reacción más corto, mostrando a su vez un mayor rendimiento de reacción. También fue evaluada la reciclabilidad de **Pd/COF-LZU1**, un aspecto de vital importancia a nivel industrial, en la reacción de p-nitrobromobenceno con ácido fenilborónico en presencia de un 1.0 % en moles de catalizador, mostrando que éste podía reutilizarse al menos cuatro veces sin pérdida de actividad catalítica y selectividad.

Más recientemente, el grupo del profesor Zhang sintetizó un COF (**H₂P-Bph-COF**) basado en una porfirina con una notable actividad catalítica en la reacción de acoplamiento de Suzuki entre bromoarenos y ácidos arilborónicos, bajo condiciones suaves con altos rendimientos de 97.1-98.5 %.⁴³³ El COF fue sintetizado por reacción entre 5,10,15,20-tetra(p-aminofenil)porfirina (**240**) y 4,4'-bifenildialdehído (**203**) en condiciones de reacción solvotermales. Debido a la abundancia y distribución periódica de sus átomos de nitrógeno, actúa como un buen soporte para incorporar iones Pd-(II) de una manera muy estable y uniformemente dispersa.

Otra interesante reacción de acoplamiento cruzado C-C de mucho interés en los últimos años es la reacción de acoplamiento cruzado basada en silicio. La oxidación de

⁴³² F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia. *J. Catal.*, **2007**, 250, 294-298.

⁴³³ Y. Hou, X. Zhang, J. Sun, S. Lin, D. Qi, R. Hong, D. Li, X. Xiao, J. Jiang. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 214, 108-114.

organosilanos para fabricar reactivos de acoplamiento de silicio catalizada por un metal de transición es un método más ecológico y fácil que otras rutas convencionales, porque los óxidos empleados son agua o alcoholes y el único subproducto es H₂.⁴³⁴ Así, el grupo del profesor Zhang ha preparado recientemente un nuevo material COF (**COF-SDU1**) con grupos funcionales imina y triazina, mediante reacción de condensación entre *p*-fenilendiamina (**226**) y el bloque de construcción rico en nitrógeno 2,4,6-tri(4-formilfenoxi)-1,3,5-triazina (**219**).⁴³⁵ Este material puede estabilizar de forma robusta y regularmente monodispersa las especies de paladio debido a la estructura bidimensional en capas eclipsadas y a su contenido rico en nitrógeno. El **Pd-(II)/COF-SDU1**, un catalizador sostenible y ecológico, exhibe una excelente actividad catalítica y selectividad hacia la reacción de acoplamiento cruzado basada en silicio en una sola etapa entre silanos y yoduro de arilo. Además, el catalizador puede reutilizarse varias veces sin lixiviación metálica obvia, sinterización o pérdida evidente de actividad catalítica.

Los COFs basados en imina también se han utilizado como catalizadores en otras importantes reacciones de formación de enlaces C-C en síntesis orgánica, tales como la reacción de condensación de Knoevenagel o la reacción de adición nucleófila de Michael. Así, en 2014, Yan y sus colaboradores publicaron el uso de unos nuevos COFs 3D microporosos, denominados **BF-COF1** y **BF-COF-2**, como catalizadores en la reacción de condensación de Knoevenagel.³⁸³ Estos COFs fueron sintetizados a partir de 1,3,5,7-tetraaminoadamantano (**TAA**, **244**) y los aldehídos, 1,3,5-triformilbenceno (**TFB**, **215**) y triformilfloroglucinol (**TFP**, **216**). Ambos **BF-COFs** tenían una excelente actividad catalítica con alta conversión (96 % para **BF-COF-1** y 98 % para **BF-COF-2**), selectividad por tamaño altamente eficiente y buena reciclabilidad.

El diseño de catalizadores sólidos con multisitios bien definidos⁴³⁶ es de gran interés para la síntesis de moléculas orgánicas complejas y bioactivas en sistemas vivos mediante la estrategia de Nature,⁴³⁶ empleando una reacción en cascada de múltiples etapas consecutivas realizada en un solo paso, lo que evita las costosas separaciones intermedias y los procesos de purificación. Con este objetivo, en 2015, el grupo del profesor Banerjee publicó el uso de un sistema COF bifuncional con microporos organocatalíticos 2D como catalizador para una reacción en cascada, que implica la hidrólisis de un dimetilacetal seguido por la reacción del aldehído formado con malononitrilo a través de una reacción de Knoevenagel.³⁷¹ El COF (**2,3-DhaTph**) se sintetizó mediante reacción entre 2,3-dihidroxitereftalaldehído (**204**) y 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-21H,23H-porfirina (**240**) bajo condiciones solvotermales. El COF posee sitios catalíticos antagonistas separados en los cuales los grupos -OH catecólicos actúan como sitios ácidos débiles, mientras que las unidades de porfirina y los enlaces

⁴³⁴ R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 8900-8904.

⁴³⁵ S. Lin, Y. Hou, X. Deng, H. Wang, S. Sun, X. Zhang. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 41017-41024.

⁴³⁶ E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 981-988.

imina actúan como sitios básicos. La actividad catalítica del COF frente a reacciones ácido-base en cascada catalizadas en una sola etapa fue analizada mediante una reacción modelo, en la que un número de reactivos dimetilacetal sustituidos reaccionan con malononitrilo mostrando una excelente conversión (80-96 %).

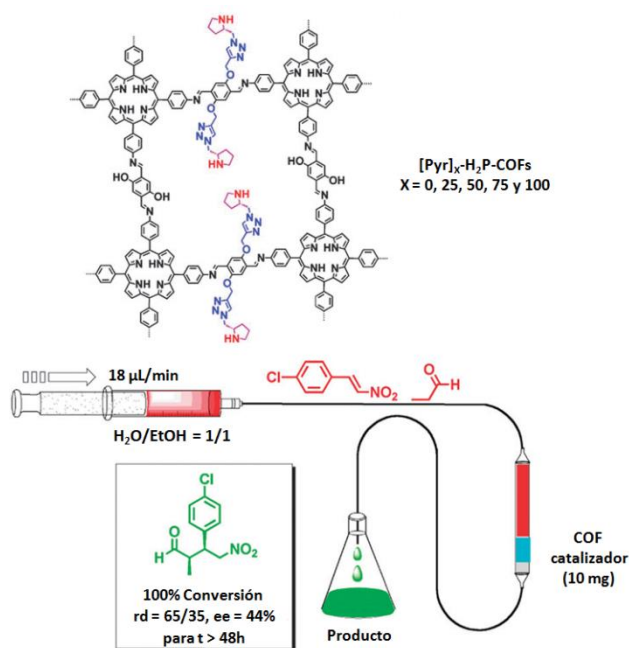


Figura 84. Parte superior: Estructura esquemática de los COFs que contienen pirrolidina $[\text{Pyr}]_x\text{-H}_2\text{P-COFs}$. Parte inferior: Diagrama representativo del sistema de reacción en flujo basado en la columna COF organocatalítica fabricada con $[\text{Pyr}]_{25}\text{-H}_2\text{P-COF}$. Reproducido de la ref. 437.

La estrategia de ingeniería superficial de los poros comentada con anterioridad también se ha revelado como una herramienta eficaz para la construcción de COFs organocatalíticos unidos covalentemente y altamente activos. Así, Jiang y sus colaboradores han integrado de forma controlada sitios organocatalíticos en las paredes de los poros de un COF funcionalizado,⁴³⁷ para sintetizar COFs organocatalíticos que exhiben una actividad mejorada en reacciones de adición de Michael⁴³⁸ asimétricas, manteniendo al mismo tiempo la estereoselectividad. Para este propósito se utilizaron una serie de COFs tetragonales mesoporosos, formados por una porfirina unida mediante enlaces imina a grupos fenilo funcionalizados en distintas proporciones con grupos etinilo en las paredes del poro unidimensional ($[\text{HC}\equiv\text{C}]_x\text{-H}_2\text{P-COFs}$, $X = 25, 50, 75$ y 100) (Esquema 70). A continuación, la reacción "click" de estos COFs con azida de pirrolidina produce cuantitativamente los correspondientes $[\text{Pyr}]_x\text{-H}_2\text{P-COFs}$ (Figura 84). Los restos pirrolidina incorporados son bien conocidos, actuando como catalizadores en las

⁴³⁷ H. Xu, X. Chen, J. Gao, J. Lin, M. Addicoat, S. Irle, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1292-1294.

⁴³⁸ W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 580-591.

reacciones de adición de Michael,⁴³⁹ mostrando que los COFs organocatalíticos tienen una actividad catalítica significativamente mayor que el catalizador monomérico, manteniendo al mismo tiempo la estereoselectividad. Esta actividad catalítica depende de la densidad de los sitios activos en las paredes de los poros. También fue probada la posibilidad de una reacción en flujo continuo a través de una columna (Figura 84), manteniendo una conversión del 100 % con buenas estereoselectividades (44 % ee, 65/35 rd) durante más de 48 h.

A su vez, en 2015, el grupo del profesor Jiang convirtió derivados COF aquirales en organocatalizadores quirales, manteniendo una alta cristalinidad y porosidad, añadiendo centros quirales y sitios catalíticamente activos en las paredes de canal. Los COF preparados combinan la actividad catalítica, la enantioselectividad y la capacidad de reciclado, así como que promueven la formación de enlaces C-C asimétricos en agua bajo condiciones ambientales.³⁷⁶ La síntesis se realizó por condensación de un sistema de tres componentes, 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (**TPB**, **233**) y como unidades borde 2,5-bis(2-propinilo)tereftalaldehído (**BPTA**, **208**) y 2,5-dimetoxitereftalaldehído (**DMTA**, **205**), obteniéndose la familia $[\text{HC}\equiv\text{C}]_x\text{-TPB-DMTP-COFs}$, los cuales fueron convertidos en los COFs organocatalíticos quirales $[(\text{S})\text{-Py}]_x\text{-TPB-DMTP-COFs}$ ((S)-Py, (S)-pirrolidina), donde los sitios catalíticos quirales (S)-Py fueron anclados en las paredes del canal a través de anillos triazol formados cuantitativamente de manera aleatoria mediante reacción "click". La alta actividad catalítica de $[(\text{S})\text{-Py}]_x\text{-TPB-DMTP-COF}$ permite que las posteriores reacciones de Michael se realicen en agua pura a 25 °C y 1 bar, mediante un sistema heterogéneo debido a la insolubilidad del catalizador. La reacción entre ciclohexanona y β -nitroestireno transcurre de manera limpia y suave, alcanzando una conversión del 100 % en 12 h, con valores de enantioselectividad (ee) y diastereoselectividad (rd) del 92 % y 90/10, respectivamente. Además, el catalizador conservó su actividad, enantioselectividad y diastereoselectividad después de cinco ciclos.

Otra importante reacción catalizada por COFs basados en imina es la reacción de Diels-Alder o reacción de cicloadición [4 + 2].⁴⁴⁰ El COF empleado como catalizador fue sintetizado mediante condensación de 1,3,6,8-tetrakis(p-formilfenil)pireno (**222**) con 2,6-diaminoantraceno (**230**) bajo condiciones solvotermales.⁴⁴¹ El COF rico en electrones π obtenido (**Py-An COF**) es adecuado para crear interacciones de tipo C-H--- π entre las paredes del poro y los reactivos adecuados,⁴⁴² promoviendo así una acumulación de reactivos dentro de las paredes del poro que reducen la pérdida de entropía y la energía de activación de la reacción. Para investigar su capacidad para actuar como catalizador, se utilizaron una diversidad de derivados de maleimida con diferentes *N*-sustituyentes en la

⁴³⁹ D. W. C. MacMillan. *Nature*, **2008**, 455, 304-308.

⁴⁴⁰ M. Juhl, D. Tanner. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2983-2992.

⁴⁴¹ Y. Wu, H. Xu, X. Chen, J. Gao, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 10096-10098.

⁴⁴² C. Janiak. *Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.

reacción con 9-hidroximetilantraceno en agua pura bajo condiciones ambientales. En todos los casos, los COFs catalizadores aumentan significativamente los rendimientos, proporcionando las actividades catalíticas más altas entre los catalizadores heterogéneos publicados hasta la fecha, los cuales trabajan a temperaturas elevadas.⁴⁴⁰

Los COFs basados en imina también han sido utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación. Así, el grupo del profesor Jia publicó un enfoque para obtener un catalizador basado en un COF para reacciones de epoxidación,⁴⁴³ empleando un COF 3D, denominado **COF-300**,³⁵² como soporte para inmovilizar ácido 12-fosfomolibdico (**PMA**), obteniendo un nuevo catalizador sólido híbrido basado en **PMA** (**PMA@COF-300**). El **COF-300** fue obtenido por reacción entre tereftaldehído (**202**) y tetra-(4-anilil)-metano (**243**) bajo condiciones solvotermales. A continuación, se prepararon diferentes **PMA@COF-300** cambiando el contenido de **PMA** y la temperatura de preparación mediante el método de impregnación húmeda. Las propiedades catalíticas fueron investigadas en la epoxidación de cicloocteno, 1-octeno y ciclododeceno empleando t-BuOOH como oxidante, mostrando que los composites son todos catalizadores activos y selectivos para la epoxidación de olefinas. Sin embargo, la actividad catalítica es ligeramente inferior a la del **PMA** homogéneo empleado con fines comparativos.

II.1.3.4.2 Fotocatalizador.

El estudio de la producción de oxígeno molecular singlete y su reactividad ha emergido como un área rica y diversa con implicaciones en campos que van desde la ciencia de polímeros hasta la terapia del cáncer.⁴⁴⁴ En este sentido, el grupo del profesor Jiang ha investigado la actividad fotocatalítica de los derivados COF para la generación de oxígeno singlete.³⁷⁰ Con este objetivo, sintetizaron una familia de COFs 2D basados en porfirina cuya estructura está bloqueada mediante interacciones por enlaces de hidrógeno intralaminares. Los sitios de interacción por enlace de hidrógeno se localizan en las unidades borde del COF tetragonal con enlaces imina basado en una porfirina de cobre. A efectos comparativos, fueron sintetizados polímeros análogos sin posiciones para enlaces de hidrógeno que mostraron una estructura amorfa. El COF (**CuP-DHPh**, Figura 85) fue sintetizado por reacción de condensación entre dihidroxitereftaldehído (**DHTA**, **204**) y 5,10,15,20-tetrakis(4'-tetrafenilamino)porfirina de cobre (**CuP**, **241**, M = Cu). Por otro lado, se obtuvo el análogo polimérico amorfo (**CuP-Ph**, Figura 85) por reacción entre tereftaldehído (**202**) y la misma porfirina de cobre (**CuP**, **241**, M = Cu). Las interacciones por enlace de hidrógeno intralaminar suprimen la torsión de las unidades borde y bloquean las láminas tetragonales en una conformación plana, lo cual mejora las interacciones entre capas y desencadena la deslocalización de la nube π extendida sobre

⁴⁴³ W. Gao, X. Sun, H. Niu, X. Song, K. Li, H. Gao, W. Zhang, J. Yu, M. Jia. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 213, 59-67.

⁴⁴⁴ M. C. DeRosa, R. J. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233-234, 351-371.

las laminas 2D. Tras el apilamiento de tipo AA, los COFs resultantes con láminas 2D en capas amplifican estos efectos, afectando fuertemente a las propiedades físicas del material, incluyendo una mejora en su cristalinidad y porosidad, así como un aumento en su capacidad de captura de la luz, reduciendo su gap de banda y mejorando su actividad fotocatalítica en la generación de oxígeno singlete.

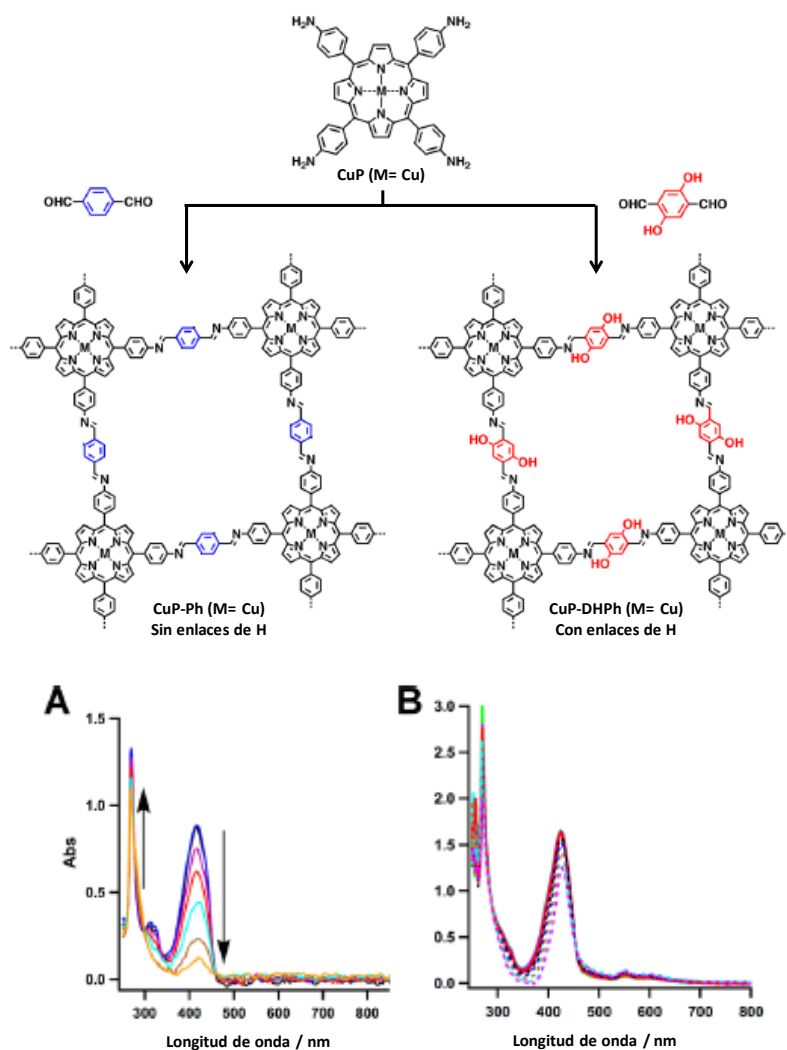


Figura 85. Parte superior: Estructura química del COF **CuP-DHPh** con enlaces de hidrogeno y del **CuP-Ph** amorfo sin enlaces de hidrogeno. Parte inferior: Cambios espectrales en la absorción del **DPBF** en presencia de: (A) el COF **CuP-DHPh** y (B) el polímero **CuP-Ph** amorfo, en una disolución en DMF saturada de oxígeno por irradiación a 500 nm. Adaptado de la ref. 370.

La actividad fotocatalítica de los COFs fue examinada utilizando 1,3 difenilisobenzofurano (**DPBF**) como marcador para la generación de oxígeno singlete

monitorizado por espectroscopia de absorción electrónica dependiente del tiempo.⁴⁴⁵ Así, la irradiación con luz visible de una disolución de **DPBF** en DMF saturada con oxígeno en presencia del COF **CuP-DHPh**, desencadenó una conversión constante de oxígeno molecular en oxígeno singlete, como se evidencia por el cambio espectral del **DPBF**, con puntos isosbéticos claros. El COF **CuP-DHPh** es excepcionalmente activo como fotocatalizador, exhibiendo una mejora de 10-20 veces en la actividad en comparación con la de otros derivados de **CuP**. Los experimentos de control llevados a cabo con el monómero **CuTPP**, así como con el polímero amorfo **CuP-Ph** sin enlaces de hidrógeno en las unidades borde, mostraron una baja velocidad de reacción, demostrando así el notable efecto de las interacciones supramoleculares tanto en la estructura del material como en sus propiedades físicas.

II.1.3.4.3 Electrocatalizador.

El grupo del profesor Mao publicó recientemente un enfoque donde involucra materiales basados en COF en la electrocatálisis,⁴⁴⁶ demostrando que los COFs basados en porfirinas de cobalto pueden usarse como un nuevo tipo de precursor que contiene Co, N para producir catalizadores Co/N/C para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Después de la formación de los COFs basados en porfirina de cobalto, posteriormente se piroliza bajo atmósfera de nitrógeno a 900 °C, dando como resultado la formación de un nanomaterial que exhibe un excelente rendimiento electrocatalítico hacia la ORR en medio alcalino, muy comparable al catalizador comercial Pt/C 20 %. Después de la pirólisis a 900 °C, los característicos picos de difracción del COF desaparecen con la generación de varios picos nuevos en el patrón PXRD. El análisis de los nuevos picos sugiere la formación de carbones grafiticos tras la pirólisis y el mecanismo para la catálisis ORR sigue siendo poco claro.

De forma más interesante, se ha publicado recientemente que los derivados de COF actúan como catalizadores para la reducción electroquímica de CO₂, lo cual tiene actualmente un gran interés como consecuencia de las demandas globales de energía y el cambio climático. En este sentido, los enfoques electrolíticos se benefician del uso del agua como medio de reacción, ya que es un disolvente barato, abundante y ecológico, que facilita la transferencia de protones y electrones.⁴⁴⁷ La movilidad de portadores de carga de algunos derivados de COF derivada de la conjugación π y el apilamiento π - π , combinado con su buena estabilidad térmica y química han motivado al grupo de profesor Yaghi a considerar a los derivados COF como materiales ajustables adecuados para ser

⁴⁴⁵ W. Spiller, H. Kliesch, D. Wöhrle, S. Hackbarth, B. Röder, G. Schnurpfeil. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1998**, 2, 145-158.

⁴⁴⁶ W. Ma, P. Yu, T. Ohsaka, L. Mao. *Electrochem. Commun.*, **2015**, 52, 53-57.

⁴⁴⁷ C. Costentin, M. Robert, J.-M. Saveant. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2423-2436.

usados como catalizadores heterogéneos en la reducción electroquímica.⁴⁴⁸ Han demostrado que la incorporación de unidades porfirina de cobalto catalíticas en los COFs proporciona catalizadores altamente activos, estables y selectivos para la reducción electroquímica del dióxido de carbono a monóxido de carbono en agua. El COF modelo (**COF-366-Co**) fue sintetizado por condensación de imina de 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)porfinato de cobalto (**Co-(TAP)**, **241**, M = Co) con tereftaldehído (**202**). Para los experimentos electroquímicos, el COF microcristalino activado en polvo fue depositado sobre una estructura de carbono conductora porosa. Mediante electrolisis potencial controlada realizada en un tampón dióxido de carbono-bicarbonato acuoso saturado (pH = 7.3) con potenciales aplicados entre 0.57 y 0.97 V (frente a RHE), el monóxido de carbono fue el principal producto de reducción. Por tanto, a 0.67 V, el **COF-366-Co** promovió el desprendimiento de monóxido de carbono a una densidad de corriente inicial de 5 mA por miligramo de catalizador (aproximadamente 80 mA por miligramo de cobalto), con una alta selectividad frente a la reducción competitiva de protones (Eficiencia faradaica para el monóxido de carbono (FECO) = 90 %). La actividad catalítica del COF se pudo conservar durante 24 h, acumulando más de 36 mL de monóxido de carbono. Para mejorar este tipo de plataformas catalíticas de dióxido de carbono, han sido abordadas la síntesis de derivados expandidos con gran tamaño de poro y la introducción de heterogeneidad en los bloques de construcción a través de una estrategia multivariada,⁴⁴⁹ proporcionando diferentes sistemas heterogéneos que promueven la reducción de dióxido de carbono a monóxido de carbono con una actividad y una selectividad notablemente altas.⁴⁴⁸

II.1.3.5 Conductividad eléctrica y movilidad de portadores de carga en COFs basados en enlaces imina.

La capacidad de diseñar el material deseado sobre una base molecular permite el ajuste fino del gap de energía y los niveles HOMO/LUMO del semiconductor, sin embargo, todavía hay cuestiones importantes que resolver para la fabricación de dispositivos electrónicos competitivos. Por ejemplo, los dispositivos suelen mostrar baja estabilidad y las eficiencias son más bajas de lo esperado. Esto último es a menudo causado por las bajas movilidades de portadores de carga y a la recombinación, debido al ineficiente apilamiento de los polímeros conductores o a interfases dador-aceptor insuficientes y desordenadas.⁴⁵⁰ Por tanto, sería deseable tener acceso sintético a materiales conductores con control total sobre su estructura y orientación en la nanoescala.

⁴⁴⁸ S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang. *Science*, **2015**, *349*, 1208-1213.

⁴⁴⁹ H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towner, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi. *Science*, **2010**, *327*, 846-850.

⁴⁵⁰ M. Dogru, T. Bein. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5531-5546.

Gracias a sus ordenamientos tridimensionales a escala atómica, los COFs 2D han demostrado un gran potencial para realizar funciones esenciales en electrónica orgánica, tales como emisión de luz,³³⁵ transferencia y separación carga,^{421,451} y semiconducción.^{452,453} Sin embargo, los COFs típicos carecen de conjugación π intralaminar y estabilidad química, lo que limita significativamente su utilidad práctica. Para abordar esta deficiencia, es altamente deseable la obtención de un COF químicamente estable y totalmente π conjugado. Una estructura de este tipo, con una alineación en serie tridimensionalmente ordenada puede proporcionar una solución para los desalentadores y prolongados desafíos de la tecnología de polímeros semiconductores.^{454,455} Un polímero conjugado que combine la porosidad permanente y el ordenamiento estructural 3D como los COFs 2D, es un material adecuado para abordar estos desafíos.

Para la incorporación de estos materiales en transistores de efecto de campo de geometría de puerta trasera estándar (FET, dispositivo clave de la electrónica orgánica, comúnmente utilizado para sondear las características electrónicas de nuevos materiales semiconductores),^{262,456} el transporte de carga debe ocurrir en el plano de la película. Los COF de tipo éster borónico pueden poseer propiedades de transporte de carga fuera del plano,^{335,457} sin embargo, no poseen conjugación en plano, no pudiendo producir FETs operativos. En este sentido, los COFs basados en imina ofrecen la posibilidad de desarrollar redes cristalinas 2D completamente conjugadas, que puedan ser incorporadas en FETs.

Con este objetivo, en 2011, el grupo del profesor Yaghi publicó el primer estudio de movilidad de portadores de carga en un COF 2D basado en enlace imina.⁴⁵³ El **COF-366** fue sintetizado por condensación entre tetra(p-aminofenil)porfirina (**240**) y *p*-fenilendiamina (**226**) en condiciones solvotermales. Fue determinada la conductividad eléctrica del **COF-366** entre dos electrodos de Au con un espacio de 2 mm. Los perfiles I-V eran casi lineales en aire a 25 °C y, por ejemplo, con un voltaje de polarización de 0.2 V, la corriente eléctrica del **COF-366** era de 0.75 nA, lo que demuestra que este COF es conductor. Además, las medidas de corriente transitoria de tiempo de vuelo (TOF) realizadas en las películas de **COF-366**/poli(metilmetacrilato) (60/40 % en peso) de 1.5 mm de espesor, entre los electrodos de aluminio y óxido de estaño e indio, revelan la

⁴⁵¹ J. L. Segura, F. Giacalone, R. Gomez, N. Martin, D. M. Guldi, C. P. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D. Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. S. Sariciftci and F. Padinger, *Mater. Sci. Eng., C: Biomimetic Supramol. Syst.*, **2005**, 25, 835-842.

⁴⁵² M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 2920-2924.

⁴⁵³ S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4094-4097.

⁴⁵⁴ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. *Science*, **1992**, 258, 1474-1476.

⁴⁵⁵ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*, **1995**, 270, 1789-1791.

⁴⁵⁶ D. Braga, G. Horowitz. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1473-1486.

⁴⁵⁷ L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. Dong, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9806-9809.

conducción de huecos. Se deduce que el **COF-366** es un semiconductor de tipo *p* con una movilidad de huecos unidimensional ($\Sigma\mu$) de $8.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Esta movilidad es extraordinariamente alta, siendo un valor mayor que el del silicio amorfo inorgánico ($\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), y mucho mayor que el de los polímeros conjugados comunes y los semiconductores orgánicos cristalinos altamente ordenados.⁴⁵⁸

Diferentes grupos de investigación han utilizado el importante bloque de construcción electroactivo **TTF**⁴⁵⁹ como unidad básica para la síntesis de COFs semiconductores. Así, en 2014, Liu y sus colaboradores sintetizaron el denominado **TTF-COF** por reacción entre tetratrafalvalenotetrabenzaldehído (**223**) y *p*-fenilendiamina (**226**) en condiciones solvotermales (Figura 86).⁷² Las láminas delgadas de **TTF-COF** con un espesor nominal de alrededor de 150 nm pueden ser obtenidas "*in situ*" a partir de la fase líquida sobre sustratos Si/SiO₂ y vidrio transparente recubierto con ITO.

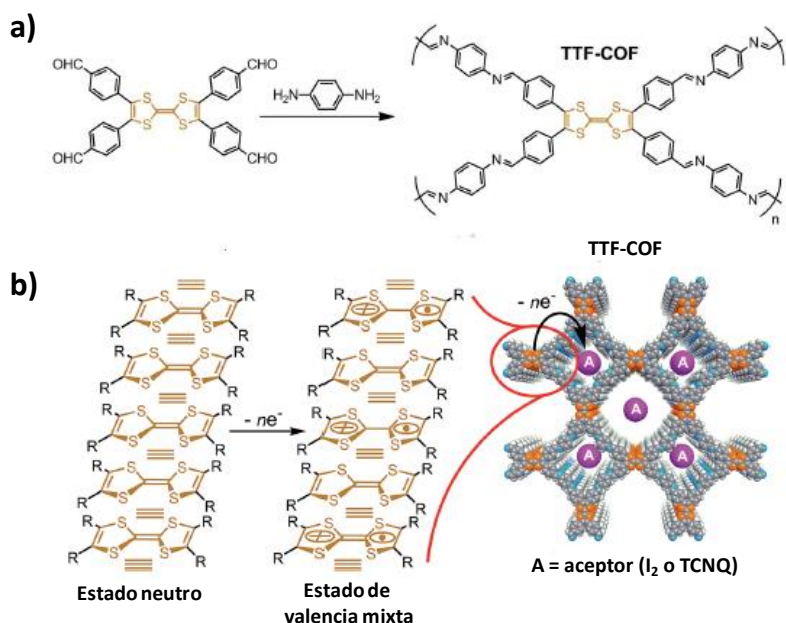


Figura 86. a) Síntesis de **TTF-COF**. b) Dibujo del estado de valencia mixta en el **TTF-COF**. El símbolo "≡" indica las interacciones entre capas **TTF**. Reproducido de la ref. 72.

La difracción de rayos X de ángulo amplio de incidencia rasante (GIWAXS) de las películas delgadas indica su naturaleza policristalina con orientación preferencial perpendicular de las columnas al sustrato. Se determinó una conductividad de $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para estas películas. La exposición de la película delgada a vapor de I₂ en una cámara cerrada da como resultado un aumento significativo de la conductividad eléctrica,

⁴⁵⁸ V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926-952.

⁴⁵⁹ J. L. Segura, N. Martin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372-1409.

que alcanza un máximo de $2.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Esto se debe a la capacidad del **TTF** para formar sales de transferencia de carga altamente conductoras con aceptores de electrones tales como I_2 o tetracianoquinodimetano (**TCNQ**), y la presencia de nanocanales abiertos dentro del COF 2D permiten la incorporación de dopantes moleculares como pareja en la transferencia de carga (Figura 86).⁷² Los cambios en la conductividad se correlacionan con las firmas de diagnóstico en los espectros UV-vis-NIR y EPR,⁴⁶⁰ que apuntan a la deslocalización efectiva de radicales dentro de los apilamientos **TTF** de valencia mixta. Por tanto, los estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR) de los compuestos sólidos confirmaron aún más la efectividad del dopaje químico. Una señal débil en el espectro de EPR del **TTF-COF** prístino indica la presencia de cantidades muy pequeñas de **TTF**⁺ paramagnético, que corresponden a **TTF** débilmente dopado en los COFs sintetizados.

En 2014, el grupo del profesor Zhang sintetizó el mismo COF (**TTF-COF**) y utilizó voltamperometría cíclica (CV) para investigar su comportamiento electroquímico.⁴⁷ En las medidas de CV se observaron dos procesos redox reversibles a 0.69 y 1.07 V, lo que indica el carácter dador de electrones del **TTF-COF**. En esta ocasión, se midió una conductividad máxima de $1.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ después del dopado con yodo. Además, la dependencia de la resistencia con la temperatura en el intervalo de 0 a 40 °C revela un comportamiento semiconductor similar del **TTF-COF** después del dopado con yodo.

El grupo del profesor Jiang también sintetizó el **TTF-COF** y, adicionalmente, un nuevo COF basado en **TTF** (**TTF-Py-COF**) haciendo reaccionar tetrafulvalenotetrabenzaldehído (**223**) y 2,3,6,7-tetra(4-aminofenil)pireno (**242**) en condiciones solvotermales.⁴⁶¹ Ambos COFs están constituidos de columnas periódicas de **TTF** y canales porosos ordenados, donde el **TTF-COF** tiene una distancia entre capas de 3.71 Å con un apilamiento AA deslizado, mientras que el **TTF-Py-COF** adopta una distancia más larga de 3.87 Å. Mientras que el **TTF-COF** posee una conformación laminar casi plana, el **TTF-Py-COF** muestra una conformación distorsionada debido a la diferencia de enlazadores empleados entre las unidades de **TTF**. Se determinó la movilidad de portadores de carga de los COFs utilizando el método de conductividad de microondas (FP-TRMC), proporcionando valores 0.2 y $0.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para **TTF-COF** y **TTF-Py-COF**, respectivamente. La alta movilidad de portadores observada para el **TTF-COF** está probablemente relacionada con su estructura de capas apiladas más apretada, como fue observado de la estructura cristalina. Las movilidades de estos COFs son bastante altas en comparación con los cristales de derivados de **TTF** que tienen movilidad de 10^{-5} a $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, estando la mayoría por debajo de $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁴⁵⁸ Por otro lado,

⁴⁶⁰ G. H. V. Bertrand, V. K. Michaelis, T.-C. Ong, R. G. Griffin, M. Dincă. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2013**, *110*, 4923-4928.

⁴⁶¹ S. B. Jin, T. Sakurai, T. Kowalczyk, S. Dalapati, F. Xu, H. Wei, X. Chen, J. Gao, S. Seki, S. Irle, D. L. Jiang. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14608-14613.

también fueron realizadas medidas de conductividad para películas dopadas, mostrando valores de 10^{-5} y $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para el **TTF-COF** y el **TTF-Py-COF**, respectivamente. Este estudio permite concluir que la unidad enlazadora juega un papel importante en la perturbación de la red en capas y, por tanto, de la conductividad.

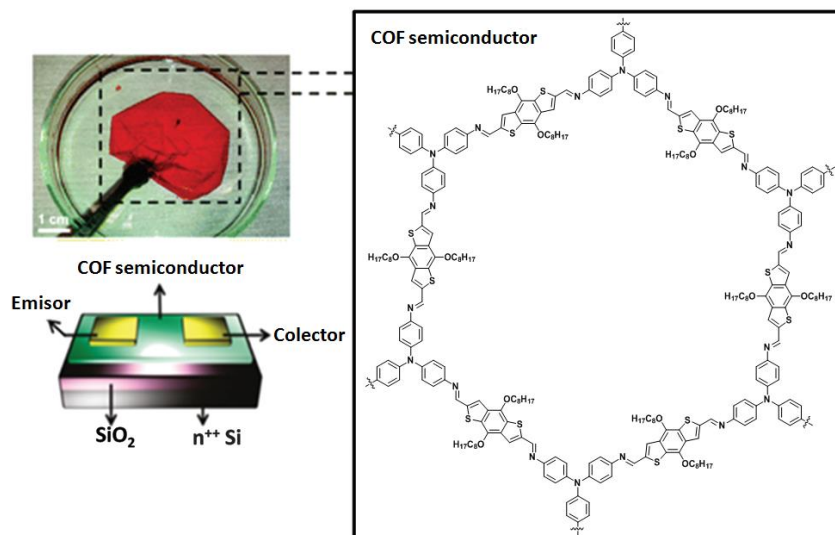


Figura 87. Estructura química del **PolyTB** e imagen de la película roja altamente reflectante formada en la interfase disolución/aire que puede utilizarse como capa activa semiconductor en FETs de película fina. Adaptado de la ref. 44.

En 2015, Bao y sus colaboradores incorporaron en un dispositivo un polímero 2D procesable y conjugado en el plano (**polyTB**) que puede formarse como una película delgada sobre grandes áreas,⁴⁴ mediante la reacción de la triamina **tapa** (**236**) y el dialdehído **BDTA** (**212**) en una placa Petri cubierta durante 2 días bajo condiciones ambientales, obteniéndose una película roja altamente reflectante en la interfase disolución/aire (Figura 87) que puede recogerse de la superficie de la disolución. Este método sencillo para formar películas nanométricas de gran superficie permitió el uso de este material como una capa semiconductor activa en FETs de película fina, con movilidades medias de $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La movilidad relativamente baja de estos transistores puede atribuirse a defectos en la película delgada.

II.1.3.6 COFs basados en enlaces imina para el almacenamiento de energía.

El desarrollo de materiales para almacenamiento de energía limpia y renovable, así como sus dispositivos, es un campo de investigación de enorme interés actual.⁴⁶² Entre los diversos dispositivos de almacenamiento de energía, las baterías recargables y los

⁴⁶² L. Mai, X. Tian, X. Xu, L. Chang, L. Xu. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11828-11862.

condensadores electroquímicos (EC) son considerados como una opción adecuada para almacenar energía mediante la transformación de la energía química en energía eléctrica. Los condensadores electroquímicos, también llamados supercondensadores, son candidatos prometedores para dispositivos alternativos de almacenamiento de energía eléctrica debido a su alta densidad de potencia, excepcional ciclo de vida y bajo costo de mantenimiento.⁴⁶³

La capacidad única de los COF para ofrecer poros uniformes a escala nanométrica y los criterios de diseño predictivo para organizar bloques de construcción funcionales, han sido también utilizados para conseguir electrodos microporosos para dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, incluyendo condensadores electroquímicos. Durante muchos años, el uso de COFs en dispositivos electroquímicos se vio obstaculizado por la escasa estabilidad hidrolítica y oxidativa de los COFs basados en boro, que dominaban la literatura de COFs temprana, sin embargo, la aparición de otras familias de COFs más estables, entre ellos los COFs basados en enlaces imina, ha abierto la puerta al uso de estos materiales en este interesante campo.

En consecuencia, el grupo del profesor Jiang ha utilizado recientemente una estrategia general para convertir COFs convencionales en una plataforma excepcional para el almacenamiento de energía mediante la funcionalización postsintética con radicales orgánicos.³⁷⁶ La reacción de 2,5-bis(2-propinilo)tereftalaldehído (**BPTA**, **208**) y 2,5-dimetoxitereftalaldehído (**DMTA**, **205**) en diferentes relaciones molares con 5,10,15,20-tetrakis(4'-tetrafenilamino)porfirina de níquel (**NiP**, **241**, $M=Ni$) en condiciones solvotermales, produjo **NiPCOF**, $[HC\equiv C]_{50\%}$ -**NiP-COF** y $[HC\equiv C]_{100\%}$ -**NiPCOF**, con un 0, 50 y 100 % de unidades etínicas en las paredes de COF. A continuación, los grupos etinilo fueron sometidos a reacción "click" con 4-azido-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo de una manera suave y limpia, proporcionando $[TEMPO]_{50\%}$ -**NiP-COF** y $[TEMPO]_{100\%}$ -**NiP-COF** cuantitativamente (Esquema 68). **TEMPO** es un radical orgánico típico que presenta capacidad redox para el almacenamiento de energía cambiando de forma reversible entre los estados de oxidación del radical neutro y del catión oxoamonio. Por tanto, estos materiales con los polirradicales accesibles inmovilizados en las paredes de los poros experimentan reacciones redox rápidas y reversibles, llevando al almacenamiento de energía capacitiva con una alta capacitancia, altas velocidades cinéticas y robusta estabilidad del ciclo. Por ejemplo, a una densidad de corriente de $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $[TEMPO]_{100\%}$ -**NiP-COF** y $[TEMPO]_{50\%}$ -**NiP-COF** presentan una capacitancia de 167 y $124\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Un enfoque diferente ha sido utilizado por Sun y sus colaboradores, que publicaron un método simple para fabricar composites COFs/grafeno a través de la reacción del grupo aldehído del 1,3,5-triformilbenceno (**215**) con los grupos amina del óxido de

⁴⁶³ F. Béguin, E. Frąckowiak. "Supercapacitors: Materials, Systems and Applications", John Wiley & Sons, 2013.

grafeno reducido modificado con amina (**NH₂-rGO**) y de la *p*-fenilendiamina (**226**), en una etapa sobre la superficie del grafeno funcionalizado con amino (Figura 88).⁴⁹ La capa de **NH₂-rGO** y los COFs esféricos pueden ser observados en las imágenes SEM del composite **COFs/NH₂-rGO** sintetizado. Los COFs esféricos se anclaron firmemente sobre las laminas de grafeno por reacción del grupo aldehído del 1,3,5-triformilbenceno y el grupo amina del **NH₂-rGO**, dificultando el apilamiento o la agregación entre las laminas de grafeno, lo cual aumenta el área superficial efectiva del electrodo.

El composite **COFs/NH₂-rGO** posee una capacitancia específica de 533 F·g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.2 A·g⁻¹, la cual es superior a la del COF prístino (226 F·g⁻¹) y el **NH₂-rGO** (190 F·g⁻¹). Después de 1000 ciclos consecutivos, la capacitancia de descarga permanece en el 79 % de su valor inicial, lo que pone de relieve la excelente capacitancia y el largo tiempo de vida del material **COFs/NH₂-rGO** como electrodo.

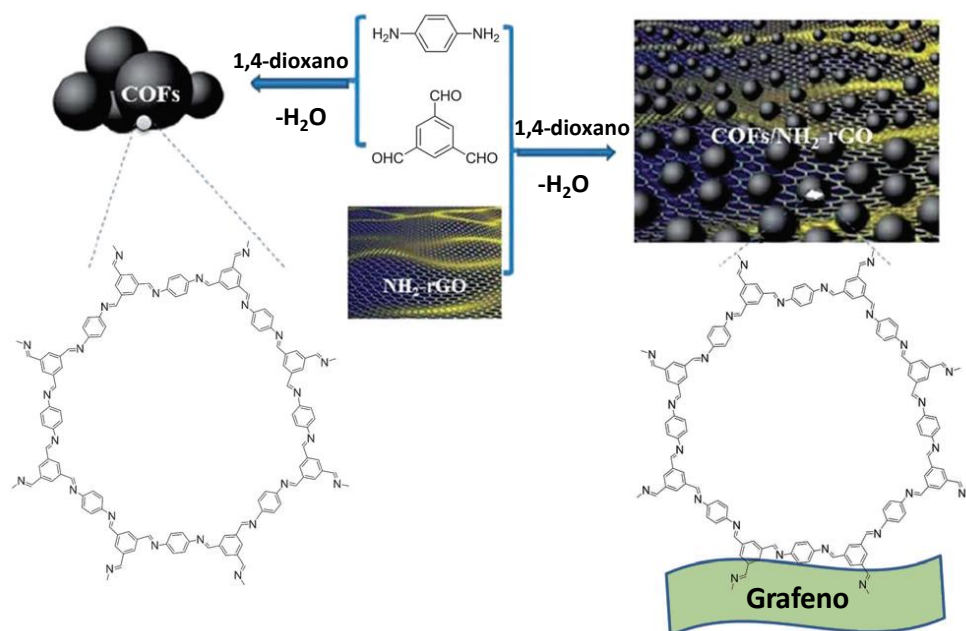


Figura 88. Síntesis del COF y los **COFs/NH₂-rGO**. Adaptado de la ref. 49.

II.1.3.7 Comportamiento colorimétrico en función de la humedad.

En 2013, el grupo del profesor Liu publico la síntesis de unas nuevas nanofibras cristalinas basadas en un COF que pueden crecer epitaxialmente sobre una superficie de microfibra de aramida, proporcionando así un nanocomposite con un interesante

comportamiento colorimétrico frente a la humedad (Figura 89).⁴⁶⁴ Este COF (**DHND-TAPP-COF**) pudo obtenerse por reacción entre 2,6-dihidroxinaftaleno-1,5-dicarbaldehído (**DHND**, **211**) y 2,4,6-tris(4-aminofenil)piridina (**TAPP**, **235b**) bajo condiciones solvotermales, observándose una transformación morfológica a lo largo de la reacción. Inicialmente se forman rápidamente precipitados de nanopartículas irregulares con un diámetro de aproximadamente 40 nm, las cuales gradualmente se fusionan dando microesferas con un diámetro de aproximadamente 350 nm con algunas nanofibras cortas en su superficie. Inesperadamente, con el aumento del tiempo de reacción, las nanofibras crecieron más mientras que las microesferas se hicieron cada vez más pequeñas. Después de 24 h, las microesferas apenas se pueden observar, encontrándose sólo nanofibras uniformes, debido a un interesante proceso de recrystalización en disolución⁴⁶⁵ debido a la naturaleza reversible de los enlaces dinámicos imina. Debido a la buena capacidad de nucleación de la tela de aramida para muchos tipos de polímeros, se pudieron obtener estructuras COF híbridas añadiendo un poco de tejido arámico como agentes de nucleación externo durante la formación del COF.

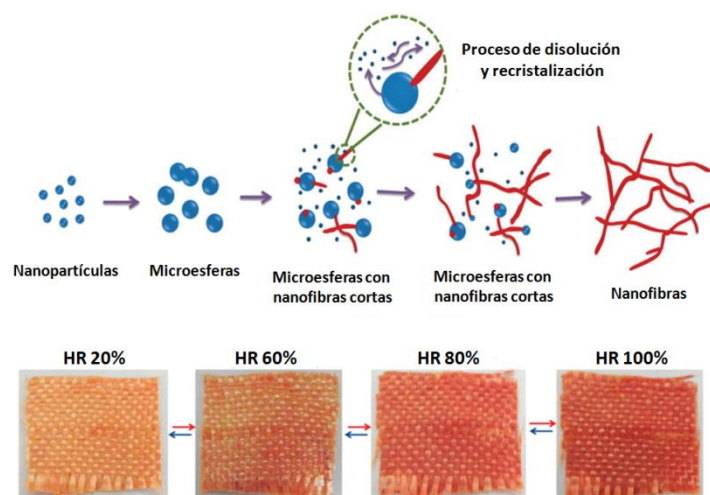


Figura 89. Parte superior: Formación de nanofibras del COF a través de la química dinámica de iminas activada por el proceso de disolución-recristalización. Parte inferior: Fotografías digitales de los cambios de color reversibles del tejido COF/aramida bajo diferentes humedades relativas. Adaptado de la ref. 464.

La transformación de isómeros entre la forma enol y la ceto promovida por la humedad⁴⁶⁶ proporciona al material nanohíbrido COF/aramida propiedades de cambio de color en respuesta a la humedad. En una atmósfera seca (humedad relativa (HR) 20 %) el tejido es de color amarillo claro y cambia gradualmente de rojo claro a rojo oscuro cuando la HR crece del 20 al 100 %. El proceso es reversible y repetible (Figura 89), lo

⁴⁶⁴ W. Huang, Y. Jiang, X. Li, X. Li, J. Wang, Q. Wu, X. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 8845-8849.

⁴⁶⁵ Z. Wang, J. Liu, X. Chen, J. Wan, Y. Qian. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 160-163.

⁴⁶⁶ M. Ziólek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 124518.

que proporciona un método simple, de bajo costo y escalable para la detección de la humedad ambiental, el cual puede ser empleado en la fabricación de tejidos sensibles a la humedad.

II.2 Métodos de caracterización y procesado

II.2.1 Métodos de caracterización de COFs.

En este apartado se explicarán algunas de las distintas técnicas comúnmente utilizadas para la caracterización de COFs, que nos han permitido el estudio de la morfología y las propiedades de estos materiales a escala microscópica y nanométrica. Dichas técnicas, se describen a continuación.

II.2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las moléculas poseen niveles de energía discretos llamados modos normales de vibración en los cuales rotan y vibran. Estos niveles energéticos llevan asociadas frecuencias vibracionales que son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento vibrónico asociado. Cuando un material es iluminado con radiación electromagnética del rango infrarrojo ($IR = 12800-10\text{ cm}^{-1}$) absorbe determinadas frecuencias que son resonantes con alguna de las posibles transiciones entre estados vibracionales del material. Sin embargo, solo los modos vibracionales que llevan asociado un cambio neto en el momento dipolar del compuesto serán activos en el IR (Figura 90). El número de bandas obtenido en un espectro IR dependerá del número de átomos y de la simetría del material, mientras que la frecuencia de cada modo es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. A su vez, la intensidad de cada banda depende de la variación del momento dipolar con la coordenada del modo de vibración.

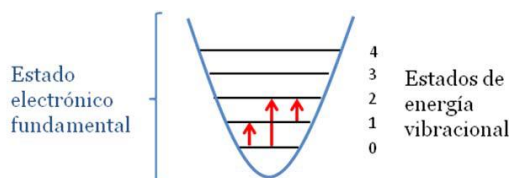


Figura 90. Representación esquemática del proceso de absorción IR. Las flechas representan tipos de transiciones vibracionales: de izquierda a derecha se observan un modo fundamental, un modo armónico y una banda caliente (transiciones entre estados vibracionales poblados térmicamente y distintos del estado fundamental) respectivamente.

El empleo de la transformada de Fourier en los equipos de espectroscopia infrarroja ha mejorado la calidad de los espectros al proporcionar una gran sensibilidad debido a una relación señal-ruido elevada, a la vez que minimiza el tiempo requerido para la obtención de datos, ya que permite medir todas las longitudes de onda a la vez.

La aplicación más habitual de la espectroscopia de infrarrojo en química orgánica es de tipo cualitativo, y reside en la identificación de determinados grupos funcionales.

La espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR, en inglés, *Attenuated Total Reflectance*) es una técnica basada en la reflexión que experimenta la radiación en la interfase de dos medios de distinta densidad óptica (distinto *índice de refracción* n) cuando dicha radiación proviene del medio más denso, produciéndose dos fenómenos: **refracción y reflexión**. Cuanto mayor es el ángulo de incidencia más se observa la reflexión y superado un cierto valor del ángulo (*ángulo crítico*, que es función de los n de ambos medios), se produce la **reflexión total** de la radiación en la interfase muestra-cristal. Como medio más denso se utiliza un cristal de alto índice de refracción, buenas propiedades de transmisión de la radiación IR y en estrecho contacto con la muestra, lo que permite que en la muestra se cree una *onda evanescente* que penetra en ella entre 2 y 15 μm . Por todo ello, en el espectro ATR se suelen observar bandas menos intensas respecto al IR convencional en las regiones de longitud de onda más corta, pero se puede hacer que la radiación se refleje varias veces en la muestra, lo que aumenta la intensidad de las bandas de absorción. La técnica de ATR es un método apropiado para el análisis de películas delgadas^{467,468} y materiales opacos en el IR próximo.

II.2.1.2 Espectroscopia de alta resolución de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C CP-MAS en estado sólido.

La resonancia magnética nuclear (NMR, en inglés, *Nuclear Magnetic Resonance*) es un fenómeno físico basado en las propiedades mecanocuánticas y magnéticas de los núcleos atómicos.⁴⁶⁹

El espín o giro de un núcleo está determinado por el número cuántico de espín (I), y aquellos núcleos que poseen algún isótopo con un número combinado de protones y neutrones impar tienen un momento angular intrínseco, ya que su número cuántico de espín es distinto de cero ($I \neq 0$). A su vez, estos núcleos, al estar cargados eléctricamente dan lugar a un campo magnético al girar sobre sí mismos, el cual posee un momento magnético (μ) característico de cada isótopo, que depende del momento angular y de la distribución de cargas. Al poner el núcleo bajo un campo magnético de orientación ortogonal, la interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo promueve que los estados dejen de tener la misma energía y el momento angular asociado al espín nuclear resulta cuantizado por medio del número cuántico magnético, m , apareciendo un total de $2I+1$ estados de energía no degenerados, donde la mayoría de los espines se encuentran en el estado de menor energía (Efecto Zeeman). Cuando la diferencia de energía entre los estados es excitada mediante radiación electromagnética de

⁴⁶⁷ D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "*Principles of instrumental analysis*". Belmont, USA: Thomson Brooks/cole, **2007**.

⁴⁶⁸ G. Socrates, "*Infrared and Raman characteristics group frecuencies*". New York, USA: Wiley, **2001**.

⁴⁶⁹ F. A. Bovey, L. Jelinski, P. A. Mirau, "*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*". Academic Press, New York, **1988**.

la misma frecuencia se produce el fenómeno de absorción de resonancia. Cuando el espín regresa a su nivel base, la energía es emitida en la misma frecuencia, la cual es detectada por un receptor (Figura 91). Como todos los niveles son equidistantes en energía, no hay más que una frecuencia de resonancia para cada núcleo, que corresponde típicamente al intervalo de radiofrecuencias del espectro electromagnético y es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético ejercido, de acuerdo con la ecuación de la frecuencia de precesión de Larmor.

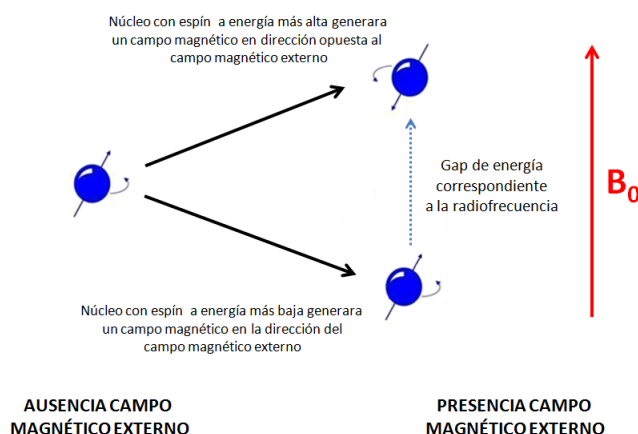


Figura 91. Esquema del principio general de la RMN.

En disolución, el espectro consiste en una serie de transiciones muy estrechas, debido al promediado de las interacciones anisotrópicas⁴⁷⁰ de RMN por giro aleatorio rápido de la muestra. Por el contrario, en los espectros de RMN de estado sólido son muy anchas, debido principalmente a estas interacciones (Figura 92).

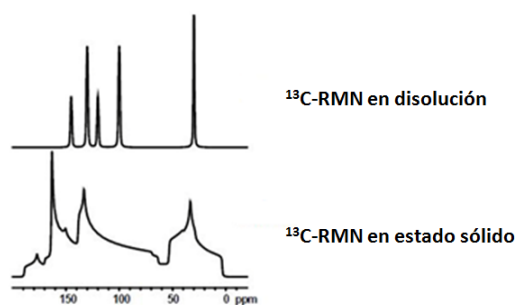


Figura 92. Comparación entre espectros de ^{13}C -RMN en disolución y en estado sólido.

Estas interacciones anisotrópicas⁴⁷⁰ dependen de la orientación, y en medios con ninguna o con poca movilidad (por ejemplo, cristales, polvo, grandes vesículas de

⁴⁷⁰ Atta-ur-Rahman. "Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles". Springer-Verlag, New York, 1986.

membrana, agregados moleculares) tienen una influencia sustancial en el comportamiento de un sistema de espines nucleares.⁴⁷¹ Se pueden clasificar en:

- Interacciones dipolares o Acoplamiento dipolar:⁴⁷²⁻⁴⁷⁴ Este acoplamiento puede ser homo o heteronuclear. El acoplamiento dipolar heteronuclear surge de una interacción entre los momentos magnéticos nucleares de dos espines nucleares diferentes (por convenio, los espines nucleares se etiquetan como "I" para los más abundantes y "S" para los menos abundantes). Dado que cada espín presenta un momento magnético nuclear que produce un pequeño campo magnético, el espín S sentirá el campo magnético producido por el espín I y viceversa, cuando los dos espines están razonablemente cerca el uno del otro ($< 10 \text{ \AA}$). Este campo magnético producido por el espín I puede añadir o restar al campo externo que siente el espín S, dependiendo de la orientación del espín I, aumentando o reduciendo el campo magnético local eficaz en el sitio de espín S, cambiando su frecuencia de resonancia.

El acoplamiento dipolar homonuclear transcurre de igual forma pero entre núcleos idénticos, sin embargo, éstos son capaces de experimentar a una transición "flip-flop" de conservación de la energía en la que un espín se sitúa hacia arriba y el otro hacia abajo.

El acoplamiento dipolar es una interacción a través del espacio, pudiéndose producir entre núcleos de una misma molécula o de moléculas diferentes. La magnitud del acoplamiento depende de la orientación, y es directamente proporcional al producto de las relaciones magnetogíricas e inversamente proporcional al cubo de la distancia internuclear.

- Anisotropía de desplazamiento químico (CSA, en inglés, *Chemical Shift Anisotropy*):^{473,475} El origen de la anisotropía de desplazamiento químico surge de la asimetría en la densidad electrónica que rodea un núcleo dado. Cuando un campo magnético externo es aplicado a un átomo, no sólo son perturbados los espines nucleares, sino también los electrones que les rodean, ya que también tienen momentos magnéticos. El campo externo induce corrientes de electrones que a su vez producen pequeños campos magnéticos secundarios, que o bien se añaden o se restan del campo externo percibido en el núcleo (interacción de apantallamiento). Por tanto, el campo magnético efectivo experimentado por el núcleo se altera, como su frecuencia de resonancia, lo que da lugar a la propagación observada de los desplazamientos químicos.

⁴⁷¹ R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". New York: John Wiley & Sons, Inc, **1989**.

⁴⁷² R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon, Oxford, **1987**.

⁴⁷³ D. Pranitha, N. Parthiban, D. Sathis Kumar, G. Somsubhra, D. Banji, Saikiran, *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, **2011**, 4(4), 9-14.

⁴⁷⁴ D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3096-3129.

⁴⁷⁵ R. E. Hoffman. *J. Magn. Reson.*, **2003**, 163, 325-331.

La anisotropía del desplazamiento químico puede ser muy dramática, especialmente para algunos núcleos más pesados debido a que los átomos en las moléculas raramente poseen distribuciones de electrones de simetría esférica, sino elipsoidal. El grado en que la densidad de electrones afecta a la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones (y por tanto, la orientación de la molécula) con respecto al campo magnético externo B_0 .

- Interacción cuadrupolar:⁴⁷³⁻⁴⁷⁶ Los núcleos cuadrupolares, que son la mayoría de los isótopos que se encuentran en la tabla periódica, tienen un número cuántico de espín $I > 1/2$. Se caracterizan por tener una distribución asimétrica de nucleones (neutrones + protones) y una distribución de carga eléctrica no esférica, sino elipsoidal, lo cual da lugar a un momento eléctrico cuadrupolar que se puede acoplar a gradientes de campo eléctrico (presentes en la mayoría de los materiales en estado sólido) generados por las nubes de electrones de sus alrededores. En presencia de un campo magnético externo, como el número cuántico magnético "m" puede tomar una mayor variedad de valores, da lugar a un mayor número de estados de espín no degenerados ($2I+1$), que por efecto de la interacción cuadrupolar no están equidistantes en energía, lo que se traduce en más transiciones directamente detectables ($2I$ transiciones). El orden de la interacción cuadrupolar depende del núcleo y la simetría del sitio.

- Efecto Zeeman:^{473,477} Es el efecto más fuerte y aparece sólo con núcleos que poseen un giro mayor que cero ($I > 0$). Como fue comentado anteriormente se produce por la interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético ortogonal aplicado externamente, lo cual promueve que los estados dejen de tener la misma energía, apareciendo un total de $2I+1$ estados de energía no degenerados. Dado que la interacción Zeeman incorpora la relación magnetogirica, una constante particular para cada núcleo, la frecuencia de cada núcleo es diferente en cada campo magnético aplicado específico.

- El acoplamiento espín-espín y J acoplamiento^{473,474,478,479} Este efecto es exclusivamente intramolecular manifestándose en el espectro de RMN cuando los núcleos no son equivalentes (diferente entorno químico o que tienen diferente desplazamiento químico) y la distancia entre ellos es igual o inferior a tres longitudes de enlace. Cada núcleo magnetiza débilmente los electrones moleculares, los cuales generan un campo magnético en la posición de los núcleos vecinos y viceversa, provocando que los espines nucleares se acoplan entre sí. Este es el mecanismo responsable de la estructura multiplete en los espectros de RMN de líquidos, la cual también está presente en el estado sólido.

⁴⁷⁶ K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess. "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", Academic Press, London 1994, XVIII.

⁴⁷⁷ M. Mehring, "Principles of High Resolution NMR in Solids", Springer, Berlin 1983.

⁴⁷⁸ R. Freeman, "A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance", Longman Scientific & Technical, Essex, England, 1988.

⁴⁷⁹ M. H. Levitt, "Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance", Wiley, Chichester, United Kingdom, 2001.

Las transiciones en los espectros de RMN de estado sólido son muy anchas, debido principalmente a las interacciones dipolares, que no promedian a cero en el estado sólido, y a la anisotropía de desplazamiento químico (CSA), por lo que se utilizan distintas técnicas como polarización cruzada (CP, en inglés, *Cross Polarization*),^{473,474,480} rotación bajo ángulo mágico (MAS, en inglés, *Magic Angle Spinning*)^{473,474,480} o desacoplamiento dipolar,^{473,474} con el fin de minimizar o eliminar estos efectos.

La polarización cruzada (CP) es una de las técnicas más importantes usadas en RMN de estado sólido para mejorar las señales de los núcleos tales como ^{13}C , ^{31}P y ^{15}N . Los inconvenientes de la detección directa de estos núcleos son sus bajas abundancias isotópicas, baja polarización de espín, y baja intensidad de la señal. El proceso se produce debido a la tendencia de la magnetización a fluir de núcleos muy polarizadas (como ^1H) a núcleos con polarizaciones inferiores (como ^{13}C , ^{31}P y ^{15}N) cuando los dos se ponen en contacto térmico dipolar, ajustando su velocidad de precesión (método Hartman-Hahn) durante un tiempo llamado "tiempo de contacto". El intercambio de magnetización debe ser impulsado externamente por la aplicación de campos de radiofrecuencia (RF).

El efecto general es una mejora de la relación señal-ruido y una reducción en el tiempo de reciclado entre los pulsos de radiofrecuencia que conlleva una notable disminución de los tiempos de adquisición.

La técnica del ángulo mágico (MAS) consiste en la rotación de la muestra bajo un ángulo de $54^{\circ}44'$ (ángulo mágico) respecto al campo magnético estático externo B_0 , lo que permite promediar a cero el término $(3\cos^2\theta - 1)$ de manera que pueden ser eliminadas las interacciones que tienen la misma dependencia de orientación, como son la anisotropía de desplazamiento químico, la interacción cuadrupolar de primer orden y el acoplamiento dipolar.

El desacoplamiento dipolar tiene como objetivo simplificar los espectros y se basa en la aplicación de un campo fuerte de radiofrecuencia de una manera pulsada o continua a la frecuencia de resonancia de los espines abundantes no observados, de manera que la orientación promedio de los momentos magnéticos de estos espines tiende a cero y por consiguiente el exceso de ensanchamiento es cero, lo cual permite eliminar el acoplamiento dipolar heteronuclear.

II.2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis térmico engloba una serie de técnicas en las cuales se miden los cambios físicos o químicos de una muestra cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura (calentamiento o enfriamiento) en una atmósfera controlada, con el fin de

⁴⁸⁰ D. L. Bryce, G. M. Bernard, M. Gee, M. D. Lumsden, K. Eichele, R. E. Wasylshen. *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, **2001**, *46*, 46-82.

establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físico-químicas del material.⁴⁸¹

Dentro de ellas se encuentra el análisis termogravimétrico (TGA, en inglés, *Thermogravimetric Analysis*), donde se registra de manera continua, la variación de la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada bien en función de la temperatura (experimento dinámico), o bien en función del tiempo (experimento isoterma), obteniéndose una representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura llamado termograma o curva de descomposición térmica. El calentamiento de la muestra se lleva a cabo en el interior de un horno dotado de una microbalanza de alta precisión que permite monitorizar las variaciones de la masa (Figura 93). El experimento se puede realizar en una atmósfera oxidante (O_2), reductora (H_2) o inerte (N_2 o Ar), y el equipo posee un circuito de purga que permite controlar el flujo de dichos gases así como la extracción de los volátiles producidos por la degradación del material.



Figura 93. Termobalanza utilizada para realizar análisis termogravimétricos (TGA).

Con el fin de facilitar el análisis de los resultados se suele representar también la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura, encontrándose máximos a las distintas temperaturas en las que se produce la variación del peso.

Esta técnica posee un gran número de aplicaciones, entre las que se encuentran el control de calidad o la investigación de productos farmacéuticos, alimentos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

II.2.1.4. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (XRD, en inglés, *X-Ray Diffraction*) es una técnica experimental no destructiva empleada para el estudio, así como el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales o sólidos en estado cristalino. Permite la identificación de

⁴⁸¹ a) A. W. Coats, J. P. Redfern. *Analyst*, **1963**, 88, 906-924. b) R. J. W. McLaughlin. *Phys. Methods Determinative Mineral*, **1967**, 405-44.

especies, determinación de estructuras, cuantificación de la pureza, medida de tensiones, estudio de texturas y la determinación de diagrama de fases entre otras. Fue descrita por Max von Laue, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg en 1913, los cuales demostraron que los cristales difractan los rayos X dispersados por los átomos que los constituyen en unas direcciones determinadas, debido al ordenamiento regular de dichos átomos en su estructura cristalina. Por ello, Max von Laue recibió el Premio Nobel de Física en 1914 y William Henry Bragg y William Lawrence Bragg en 1915.⁴⁸²

Los cristales están constituidos por una repetición periódica de átomos o moléculas en las tres dimensiones y pueden ser representados matemáticamente mediante una red tridimensional o red de Bravais, en la que dichos átomos o moléculas ocupan las intersecciones o nodos de la red. El paralelepípedo de menor volumen que refleja la simetría del cristal se conoce como celda unidad (Figura 94), la cual está definida por la longitud de sus lados (a , b , c) y los ángulos que forman entre sí (α , β , γ).⁴⁸³⁻⁴⁸⁶

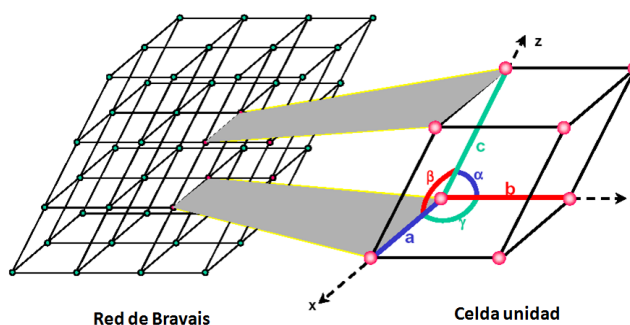


Figura 94. Representación de un ejemplo de red de Bravais y su celda unidad.

La posición de cada átomo en la celda unidad viene determinada por las coordenadas (x , y , z), que corresponderán a valores fraccionarios de las longitudes de cada lado de la celda unidad (a , b , c), por tanto, dichas coordenadas estarán comprendidas entre 0 y 1:

$$R = (x \cdot a, y \cdot b, z \cdot c) \quad \text{donde:} \quad \begin{cases} 0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq y \leq 1 \\ 0 \leq z \leq 1 \end{cases}$$

⁴⁸² Nobel Foundation (ed.). «The Nobel Prize in Physics 1914» (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/index.html). Nobel Foundation (ed.). «The Nobel Prize in Physics 1915» (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/index.html).

⁴⁸³ Hammond, Christopher. "The basics of crystallography and diffraction". New York; Oxford : Oxford University Press, **2012**.

⁴⁸⁴ J. B. Polonio, "Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones". Madrid. Pirámide, D.L. **1981**.

⁴⁸⁵ G. H. Stout, L. H. Jensen, "X-ray structure determination-A practical guide". John Wiley & sons (2nd edition), **1989**.

⁴⁸⁶ J. Drenth, "Principles of protein x-ray crystallography". Springer (2nd edition), **1999**.

La difracción de rayos X permite averiguar las coordenadas (x, y, z) de cada átomo de la celda unidad, lo que permitirá conocer la estructura cristalina del material. Para ello, primeramente hay que determinar la relación entre la red cristalina y la geometría del patrón de difracción obtenido, lo cual a su vez proporcionará las posiciones de los átomos a partir de la intensidad de la difracción.

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas (dispersión elástica o "scattering" elástico) que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una red cristalina de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X empleados tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 nm, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan por los electrones que rodean los átomos con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Los haces de rayos X difractados se amplifican en unas pocas direcciones por interferencia constructiva, lo que origina un patrón de difracción (Figura 95b).⁴⁸³⁻⁴⁸⁶

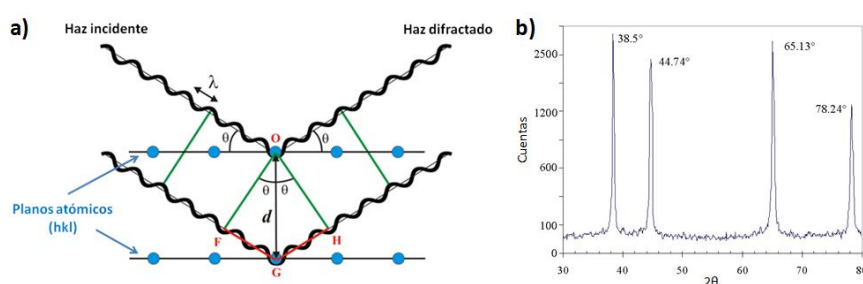


Figura 95. a) Ley de Bragg. b) Patrón de difracción.

En un cristal, para que se produzca una interferencia constructiva entre los haces difractados es necesario que estén en fase, es decir, que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo de la longitud de onda, cumpliendo la Ley de Bragg, según la cual, un número entero de la diferencia del camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es proporcional a la distancia entre los planos atómicos (d) y el ángulo del haz incidente (θ) según la ecuación (Figura 95a):⁴⁸³⁻⁴⁸⁶

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{donde } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números (h, k, l) iguales al número de intersecciones de los planos cristalinos con los lados de la celda unidad (a, b, c), que reciben el nombre de índices de Miller. Finalmente, a partir de la red recíproca, consistente en la transformada de Fourier de la red cristalina, es posible obtener la relación entre la orientación del cristal y el patrón de difracción, ya que las coordenadas de cada punto de la red recíproca coinciden con los índices de Miller, así como los distintos parámetros de la celda unidad (a, b, c, α , β , γ).⁴⁸³⁻⁴⁸⁶

Tradicionalmente, como fuente de radiación se han usado tubos de rayos X, sin embargo, los avances teóricos y técnicos surgidos a lo largo del siglo XX han propiciado el uso de otras fuentes como la radiación sincrotrón emitida por los aceleradores de partículas, que incrementan la capacidad del método para determinar las propiedades estructurales de todo tipo de moléculas.⁴⁸⁷ El empleo de radiación sincrotrón como fuente de luz de rayos X presenta cuatro ventajas frente a la forma convencional de generar rayos X, que son:

- Disponibilidad de todo el espectro de rayos X, que va desde los rayos X blandos hasta los duros, los cuales penetran más en la materia que los blandos, seleccionando aquella longitud de onda que sea necesaria con la ayuda de un monocromador.
- Alto brillo que proporciona más interacción luz-materia, obteniéndose más información sobre la muestra, sobre todo en experimentos que se deben realizar rápidamente.
- Control de la polaridad (dirección de oscilación del campo magnético) de la luz emitida, muy útil para muchos tipos de experimentos diferentes.
- Capacidad de generar luz pulsada (aunque se puede también generar un flujo continuo de luz), lo cual abre la puerta al estudio de fenómenos muy rápidos, como reacciones químicas, de forma que se pueden estudiar cambios en la composición, estructura o forma de los materiales a medida que se produce la reacción.

La Difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD, en inglés, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) es una técnica muy empleada para películas delgadas de material depositadas sobre superficies, ya que permite la caracterización estructural de dichos materiales cuyas dimensiones características son del orden de los nanómetros, por tanto, mostrarán sus reflexiones a ángulos muy pequeños. Consiste en la utilización de un ángulo de incidencia extremadamente bajo, lo cual permite que el haz de rayos X recorra distancias mayores dentro la película que en los experimentos de ángulo alto. Esta característica junto con la limitada penetración de la onda en el material permite que las reflexiones de Bragg solamente provengan de la estructura superficial, es decir, de la película de material y no del sustrato sobre el que se ha depositado.⁴⁸⁸

II.2.1.5 Microscopía óptica de polarización (POM).

La microscopía óptica es una técnica empleada para el estudio de la microestructura y composición de muestras biológicas, orgánicas e inorgánicas, basada en el empleo de un haz de luz visible (fotones) que interactúa con la muestra permitiendo

⁴⁸⁷ J. R. Helliwell, "*Macromolecular crystallography with synchrotron radiation*". Cambridge University Press, **1992**.

⁴⁸⁸ O. Glatter, O. Kratky. "*Small Angle X-ray Scattering*". New York: Academic Press, **1982**.

obtener una imagen aumentada gracias al producto de la magnificación de los oculares y las lentes objetivo.



Figura 96. Microscopio óptico de polarización.

El microscopio óptico de polarización (POM, en inglés, "*Polarized Optical Microscopy*") difiere de los convencionales en el empleo de dos filtros polarizadores (Figura 96). El primero de ellos, el polarizador propiamente dicho, es un prisma de Nicol o prisma de Glan-Thompson situado entre el condensador y la muestra generando un haz de ondas luminosas que oscilan en un solo plano y que se hace incidir en la muestra. El segundo, denominado analizador, se encuentra entre la muestra y el ocular. Cuando ambos polarizadores se encuentran cruzados, se extingue la luz generada por el primer polarizador y si el material es ópticamente isotrópico, la propagación de la luz polarizada se hace con la misma velocidad en cualquier dirección del plano de incidencia, teniendo el mismo índice de refracción en todas las direcciones. Sin embargo, en un material anisotrópico, debido al alto grado de orientación molecular la velocidad de propagación de la luz polarizada es diferente según la dirección que se considere, y cuando la luz entra en el material se descompone en dos rayos que vibran perpendicularmente con dos índices de refracción diferentes correspondientes a las diferentes velocidades de propagación. Este fenómeno es conocido como birrefringencia o doble refracción.⁴⁸⁹

II.2.1.6 Microscopía electrónica.

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta basada en el empleo de un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra formando una imagen aumentada de la misma. Dicho haz es generado por efecto termo-iónico, que consiste en calentar un filamento (cátodo) de tungsteno hasta superar su energía de trabajo o energía

⁴⁸⁹ E. M. Pérez Monserrat, "*Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX)*". En: La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio. Madrid: Programa Geomateriales, **2012**. p. 23-30.

que mantiene los electrones del elemento en sus orbitales mediante un voltaje de aceleración. Posteriormente, el haz se monocromatiza empleando lentes electromagnéticas que permiten dirigirlo y enfocarlo, y a continuación los electrones son acelerados por medio de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío para evitar que las moléculas de aire desvíen los electrones. La microscopía electrónica aporta información sobre la morfología y estructura de superficies, así de como de la composición elemental de un sólido.

Existen básicamente dos tipos de microscopias electrónicas (Figura 97): La microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés, "*Transmission Electron Microscopy*") y la microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés, "*Scanning Electron Microscopy*").

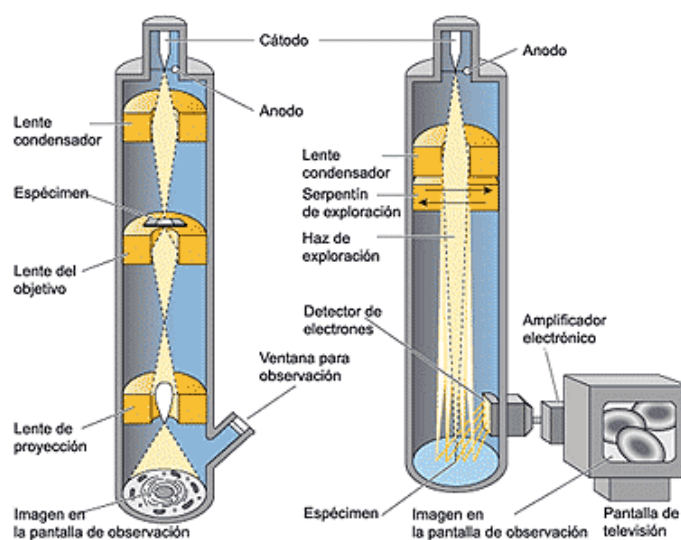


Figura 97. Esquema microscopio electrónico de transmisión (izquierda) y de barrido (derecha).

II.2.1.6.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando el haz de electrones acelerados colisiona con una muestra delgada, utilizando la señal de los electrones transmitidos a través de la muestra para formar la imagen. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función del grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos la atraviesan directamente y otros son dispersados selectivamente, pero solo los electrones no desviados y los desviados elásticamente contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen. Los electrones desviados inelásticamente serán los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. Finalmente, mediante unas lentes,

todos ellos son dirigidos y modulados para formar una imagen sobre una pantalla fluorescente o una cámara CCD compuesta de distintas intensidades de gris, correspondientes al grado de dispersión de los electrones incidentes.^{490,491}

Puesto que el proceso de absorción electrónica es muy eficiente, muy pocos electrones son transmitidos a través de la muestra. Por tanto, para tener intensidad suficiente para formar la imagen, la energía del haz electrónico incidente debe ser muy alta (80-400 KeV) y hay que reducir el espesor de la muestra lo máximo posible (100-200 Å). Por tanto, uno de los aspectos más importantes para lograr imágenes de buena calidad es la preparación de las muestras.

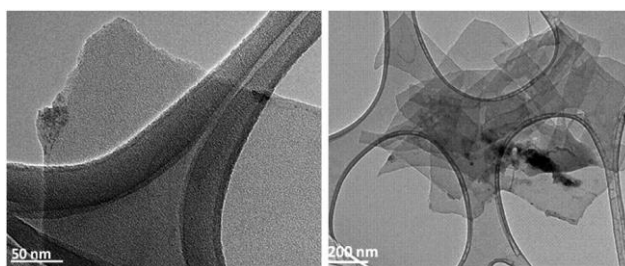


Figura 98. Imagen de TEM de una lámina del COF **CMP0** obtenida por sonicación. Imagen extraída de ref. 389.

Un avance de esta tecnología lo constituye la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, en inglés "*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*"),⁴⁹² al proporcionar acceso a dos tipos de imágenes: una directa de resolución atómica de la estructura de la muestra y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. La inversión de estas imágenes mediante métodos de transformada de Fourier nos permite observar planos atómicos internos de un material o capa delgada (Figura 98). A su vez, el microscopio también permite realizar el microanálisis químico elemental de la muestra *in situ* mediante otras técnicas, como la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDXS, en inglés, "*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*")⁴⁹³ y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, en inglés, "*Electron Energy Loss Spectroscopy*").⁴⁹⁴ Todas estas características le confieren una gran versatilidad en el estudio de nanoestructuras, como por ejemplo, la morfología, tamaño, estructura cristalina, composición química y perfil de distribución de tamaños.

⁴⁹⁰ David B. Williams, C. B. Carter, "*Transmission Electron Microscopy*". Springer, **2009**.

⁴⁹¹ R. F. Egerton, "*Physical principles of electron microscopy*". Springer, **2005**.

⁴⁹² J. C. H. Spence, "*Experimental high-resolution electron microscopy*". New York: Oxford U. Press, 4th Ed., 2013.

⁴⁹³ J. Goldstein. "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*". Springer, **2003**.

⁴⁹⁴ R. F. Egerton, "*Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*". Springer US, 3rd Ed., **2011**.

La microscopía electrónica de transmisión presenta algunas desventajas, como la compleja preparación de la muestra, la alta energía del haz de electrones, que limita su uso a determinadas muestras, y la obtención de imágenes monocromáticas y planas, siendo necesario, en algunos casos, un tratamiento posterior de las mismas con un software especializado. Hasta hace una década, las limitaciones instrumentales restringían la resolución espacial a 1 Å aproximadamente, sin embargo, gracias al éxito en la corrección de la aberración esférica (Cs), se ha batido la barrera del Angstrom.^{495,496}

II.2.1.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener imágenes topográficas de una muestra recorriendo su superficie con un haz muy concentrado de electrones acelerados realizando un barrido en las direcciones X e Y, siendo focalizado y condensado mediante lentes deflectoras y un campo eléctrico, de manera que incida en un área lo más pequeña posible obteniéndose así una mejor resolución. Al barrer la superficie desplazando el haz a través de la muestra se genera una línea y, superponiendo las líneas, se forma la imagen. Cuando el haz incide sobre un punto de la fina capa superficial de la muestra, sus electrones pueden ser retrodispersados o provocar la aparición de electrones secundarios de baja energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material, así como generar rayos X por radiación de frenado ("*Bremsstrahlung*"), excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger y producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible (catodoluminiscencia) y ultravioleta debido a transiciones electrónicas.^{497,498}

El número de electrones retrodispersados y secundarios producidos en el proceso de interacción depende de la morfología superficial de la muestra (la emisión sobre una zona rugosa, borde o arista es mayor debido entre otras cosas a la mayor concentración de carga en esos puntos: contraste topográfico). En el caso de los electrones retrodispersados también depende del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión: contraste por diferente elemento químico). Ambos tipos de electrones son recogidos y contados por detectores situados a los lados de la muestra, donde la energía cinética es convertida en puntos de mayor o de menor luminosidad, es decir, en luz visible la cual es dirigida a un amplificador donde se transforma en una señal eléctrica, que pasa a una pantalla de observación donde la imagen es formada (Figura 99).^{497,498}

⁴⁹⁵ P. E. Batson, N. Dellby, O. L. Krivanek. *Nature*, **2002**, 418, 617-620.

⁴⁹⁶ P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides Jr., S. J. Pennycook. *Science*, **2004**, 305, 1741.

⁴⁹⁷ J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael. "*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*", 3rd Edition, Springer, **2007**.

⁴⁹⁸ P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland. "*Electron Microscopy and Analysis*", 3rd Edition, CRC Press, **2000**.

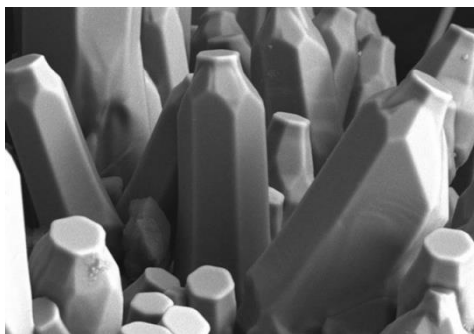


Figura 99. Imagen de SEM de cristales de óxido de zinc.

Los microscopios electrónicos de barrido producen imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto con una resolución espacial de 1 a 3 nm y una amplia profundidad de campo, permitiendo estimar parámetros como el tamaño y la forma. Al igual que el TEM, dispone de un analizador EDX para realizar análisis químicos elementales "*in situ*", sin embargo, los microscopios SEM tienen menor capacidad de aumento y menor resolución, la cual viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción.

Una desventaja del SEM convencional es que las muestras aislantes deben ser metalizadas para evitar la acumulación de carga negativa en la superficie, que origina una distorsión en la imagen como consecuencia de la deflexión del haz de electrones. A este proceso se le denomina "*sputtering*" o pulverización catódica, y hace conductora la superficie, permite eliminar la electricidad estática, minimiza el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica, sin embargo, la muestra queda inutilizada para posteriores trabajos, además de que se pueden perder detalles enmascarados por el recubrimiento. Normalmente, el metal utilizado suele ser oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón.

Otra desventaja es que la irradiación con electrones a altas energías sobre la muestra puede producir daños en la misma, ya que genera un calentamiento local e induce reacciones de oxidación o reducción, por tanto, su uso en muestras biológicas es limitado. Por otro lado, la muestra debe ser ubicada en un sistema de alto vacío, lo cual puede ser un problema si contiene elementos volátiles o con presión de vapor alta.

En las últimas décadas, estas desventajas han podido ser salvadas con el desarrollo de la microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM, en inglés, "*Environmental Scanning Electron Microscopy*"),⁴⁹⁹ que permite el análisis de muestras que contengan agua, aceites o elementos volátiles, o la microscopía SEM de emisión de campo (FESEM,

⁴⁹⁹ a) G. D. Danilatos, "*Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy*". Advances in Electronics and Electron Physics, Academic Press, **1988**, 71, 109-250. b) G. D. Danilatos, *J. Microscopy*, **1986**, 142, 317-325. c) G. D. Danilatos, *Microchimica Acta.*, **1994**, 114/115, 143-155.

en inglés, "*Field Emission Scanning Electron Microscopy*"),⁵⁰⁰ que utiliza haces de electrones de alta y baja energía más focalizados sin necesidad de metalizar, causando menos daños en muestras sensibles, lo que permite visualizar muestras biológicas y diversos materiales a escala nanométrica mejorando la resolución espacial y minimizando las cargas sobre la muestra.

El microscopio SEM se ha convertido en una herramienta indispensable para la caracterización de nanomateriales, ya que permite la observación de su morfología con una gran resolución, unido al análisis químico elemental que permite identificar las distintas fases presentes en la muestra.

II.2.1.7 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM, en inglés, "*Atomic Force Microscopy*") es una técnica de microscopia de proximidad o de campo cercano que permite obtener imágenes a partir de la monitorización de las fuerzas intermoleculares que surgen entre una punta y la superficie de una muestra cuando se realiza el barrido de la superficie de la muestra con dicha punta.

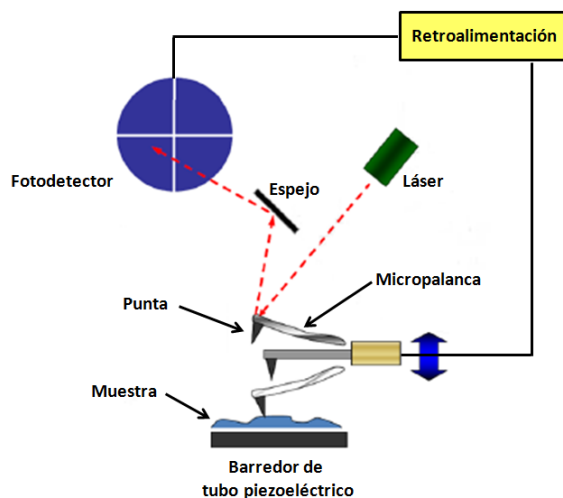


Figura 100. Esquema básico del funcionamiento de un AFM. Imagen modificada de la ref. 501.

Un AFM es capaz de registrar continuamente la topografía de una muestra mediante una sonda o punta muy afilada de forma piramidal o cónica, situada en el

⁵⁰⁰ a) R. A. Fleck, B. M. Humbel. "*Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*", RMS - Royal Microscopical Society, John Wiley and Sons Ltd., **2016**. b) H. Schatten, J. B. Pawley. "*Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*". Springer, New York, **2008**. c) J. Pawley, *Scanning*, **1997**, 19(5), 324-36.

⁵⁰¹ G. Rodríguez Crespo. "*Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), modos de operación y aplicaciones*". ICTP, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC, **2013**.

extremo de una micropalanca muy flexible de unos 200 μm que se utiliza como sensor de fuerzas, siendo capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. La deflexión de la micropalanca debida a la fuerza de interacción punta-muestra es medida mediante la reflexión de un láser, enfocado en el extremo de la micropalanca para luego alcanzar un fotodetector, el cual produce una señal eléctrica variable según aumente o disminuya la fuerza de interacción. Esta señal es empleada por un sistema de retroalimentación para mantener constantes la deflexión de la micropalanca mediante piezoeléctricos tubulares, capaces de regular la posición relativa entre la punta y la muestra dentro de unos pocos Angstroms (Figura 100).^{502,503}

Para obtener la imagen, la punta se aproxima a la superficie de la muestra mientras se mide la deflexión de la micropalanca mediante la fuerza que ejerce la punta sobre la muestra. Cuando ésta alcanza un valor límite (menor de 1 nN) se detiene el acercamiento, y a continuación la punta es desplazada en el plano de la muestra manteniendo la deflexión constante, acercándola o alejándola convenientemente de la muestra mediante el sistema de piezoeléctricos.

Las pequeñas vibraciones mecánicas, los ruidos electrónicos o acústicos y los cambios de temperatura pueden originar inestabilidades en la curva de fuerzas que se manifiesten en una distorsión de la imagen, por tanto, el equipo debe emplazarse sobre una mesa antivibraciones con base de granito dentro de una caja de aislamiento acústico manteniendo constante la temperatura de la sala.

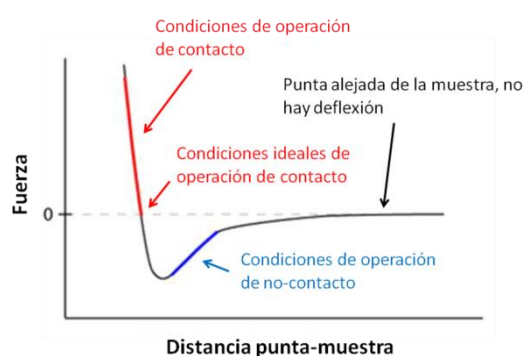


Figura 101. Curva de fuerza-distancia. Imagen modificada de la ref. 504.

Las fuerzas que producen la deflexión de la micropalanca dependen fundamentalmente de los materiales de los que están constituidas la punta y la muestra, así como de la distancia entre la punta y la superficie. La dependencia con la distancia puede ser explicada mediante el potencial de "Lennard-Jones", que describe la energía de

⁵⁰² E. Meyer. *Prog. Surf. Sci.*, **1992**, 41(1), 3-49.

⁵⁰³ E. A. López, S. D. Solares, "El microscopio de fuerzas atómicas: Métodos y aplicaciones". *Revista de la Universidad del Valle de Guatemala*, **2014**, 28, 14-23.

⁵⁰⁴ www.nanoscience.com.

interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas aisladas. Para distancias muy cortas (menores de 0.5 nm), las repulsiones electrónicas debidas al principio de repulsión de Pauli impiden el contacto entre los dos átomos o moléculas. Para distancias mayores (1-10 nm), predominan las fuerzas atractivas de Van der Waals, de adhesión, magnéticas y electroestáticas, surgidas como consecuencia de la polarización de las nubes electrónicas que rodean los núcleos de los átomos (Figura 101).^{502,503}

Existen varios modos de medida en el AFM siendo los más comunes:

- Cuando predominan las fuerzas repulsivas se trabaja en **modo de contacto**, donde el sistema de retroalimentación mantiene la deflexión de la micropalanca constante ajustando la posición de la muestra en el eje z. Resulta muy útil para caracterizar muestras duras, con una resolución vertical considerablemente mayor que en el régimen de fuerzas atractivas, llegando incluso a alcanzarse resolución atómica en determinados sistemas, sin embargo, debido a la presencia de fuerzas laterales es posible dañar la superficie de la muestra como consecuencia de la torsión de la micropalanca.
- Si predominan las fuerzas repulsivas se opera en **modo dinámico** o “*tapping*”, consistente en hacer oscilar la punta a una frecuencia cercana a la de resonancia de la micropalanca, mediante la actuación de un pequeño piezoeléctrico. La amplitud de esta vibración es registrada como una señal sinusoidal en el fotodetector, y se ve reducida al acercar la punta a la muestra hasta un valor seleccionado por el usuario del microscopio, en función del rango de fuerza que se quiera aplicar sobre la superficie durante la medida. Durante el barrido, el sistema de retroalimentación mantiene constante el valor de la amplitud, mientras el sistema de control varía la distancia punta-muestra moviendo el piezoeléctrico sobre el que situamos la muestra. Este modo resulta muy útil para caracterizar muestras delicadas o blandas sin dañarlos, como son proteínas, polímeros, ADN, etc.^{505,506}

Las micropalancas se producen empleando técnicas de microfabricación como litografía de superficie o grabado con reactivos de plasma de iones (RIE y DRIE, en inglés, “*Reactive Ion Etching*” y “*Deep Reactive Ion Etching*”), con una capa de oro de decenas de nanómetros de espesor en su parte posterior para optimizar su reflectancia al haz del láser. Su constante de fuerza está determinada por la ley de Hooke. Las puntas se fabrican a partir de técnica grabado anisótropo o de deposición de vapor de algún material sobre la micropalanca ya fabricada.

Han sido desarrollados una gran variedad de microscopios de proximidad introduciendo modificaciones en la estructura básica de un AFM o en la forma de barrer

⁵⁰⁵ G. Julius Vancso, H. Schönherr. “*Scanning Force Microscopy of Polymers*”. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.

⁵⁰⁶ Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, 290, L688.

la superficie, los cuales han permitido caracterizar propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas y el análisis de la rugosidad de las superficies.⁵⁰⁷

La resolución obtenida en las imágenes depende de la morfología superficial de la muestra y del radio de curvatura de la punta (5-10) nm, haciendo posible alcanzar la resolución atómica.⁵⁰⁸ Esto ha permitido la caracterización morfológica, micro- y nanoestructural de la materia y de un gran número de propiedades de interés científico y tecnológico, siendo esencial en el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología al ofrecer la posibilidad de manipular moléculas y nanoestructuras en la superficie.⁵⁰⁹

II.2.1.8 Estudios de adsorción de gases.

En 1881, Kaiser⁵¹⁰ introdujo el término *adsorción* para definir la condensación de gases sobre superficies libres, sin embargo, en 1909, McBain⁵¹¹ propuso el término *sorción* para abarcar tres tipos de fenómenos fisicoquímicos: la adsorción sobre superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar en el interior de los poros. Actualmente, la palabra adsorción es frecuentemente empleada indistintamente para hablar de la condensación capilar o la adsorción en superficies.

La adsorción consiste en la acumulación de moléculas de uno o más componentes gaseosos denominados adsorbatos en la superficie de un sólido conocido como adsorbente. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe en la superficie (adsorción) y la tasa a la cual se evapora (desorción), y que normalmente dependen de la temperatura y la presión del gas. Se pueden distinguir dos comportamientos de adsorción:⁵¹²

- Fisisorción: es una interacción débil que se establece entre el sólido y el gas debido a fuerzas de atracción intermoleculares de tipo van der Waals, fuerzas de dispersión de London y/o inducción. Es un fenómeno exotérmico, con una energía de adsorción muy inferior a la que implica un enlace químico, por tanto, la reversibilidad del proceso se obtiene, bien sometiendo al sistema a un calentamiento o disminuyendo la presión del gas. La molécula fisisorbida mantiene su identidad, ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y

⁵⁰⁷ D. Sarid, "Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces", Oxford University Press, New York, **1991**.

⁵⁰⁸ D. Klinov, S. Magonov. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 2697-2699.

⁵⁰⁹ D. M. Eigler, E. K. Schweizer. *Nature*, **1990**, 344, 524-526.

⁵¹⁰ H. Kaiser. *Wied. Ann.*, **1881**, 14, 451.

⁵¹¹ J. W. McBain. *Phys. Chem.*, **1909**, 38, 471.

⁵¹² J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications", 2nd Edition, Elsevier, **2012**.

adsorbente, produciéndose en multicapas, donde sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra, y la entalpía de adsorción (ΔH_{ads}) de la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la entalpía para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato.

- Quimisorción o adsorción activada: transcurre mediante la formación de enlaces químicos entre las moléculas de ciertos gases reactivos y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente llamadas sitios activos, dando lugar a una especie química adsorbida distinta que en fase gaseosa. Se trata de un proceso específico, dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, normalmente exotérmico, con una interacción más fuerte y entalpías de adsorción mayores que la fisisorción. El proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie, sin embargo, puede producirse fisisorción de nuevas capas de adsorbato sobre la primera capa quimiadsorbida.

Es importante mencionar que en la adsorción de gases el número de moléculas atraídas a una superficie sólida depende de las condiciones en la fase gas. Conforme aumenta la presión del gas para una temperatura determinada, la cobertura de la superficie aumenta hasta formar una monocapa. Un mayor incremento en la presión promoverá la adsorción en multicapas.

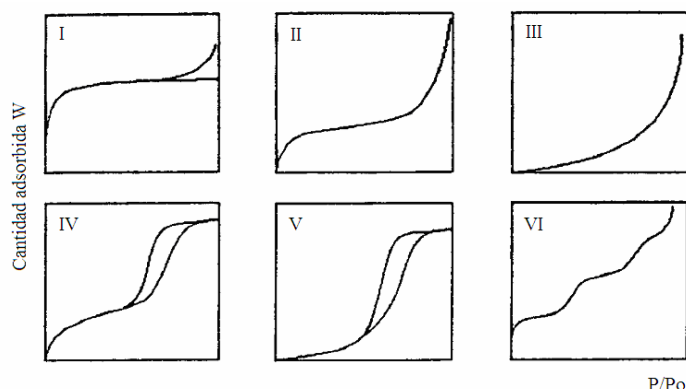


Figura 102. Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción.

El conocimiento del equilibrio de adsorción de un determinado sistema adsorbato-adsorbente posibilita el diseño de las condiciones de operación, presión y temperatura de trabajo, así como el uso de dicho adsorbente en operaciones de separación o almacenamiento. Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión en equilibrio a

temperatura constante, conocida como isoterma de adsorción. La IUPAC propuso seis tipos de isotermas de adsorción, las cuales se muestran en la siguiente figura:⁵¹³

- **Isoterma tipo I:** denominada isoterma de Langmuir. La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción. En el caso de corresponder a un proceso de fisisorción, representa la presencia de microporos donde las moléculas son adsorbidas por llenado de los mismos. Es característica de sólidos microporosos (2 nm).
- **Isoterma tipo II:** denominada isoterma BET, fue originalmente desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.⁵¹⁴ Es indicativa del proceso de adsorción física en multicapa y sugiere la presencia de superficies no porosas o macroporosas (>50 nm). El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, con una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma las sucesivas capas de moléculas adsorbidas.
- **Isoterma tipo III:** corresponde a una adsorción física en multicapas donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. Es propia de superficies macroporosas o no porosas que interactúan muy débilmente con las moléculas del adsorbato.
- **Isoterma tipo IV:** es característica de un proceso de adsorción en multicapas y proporciona información sobre la estructura de mesoporos (2-50 nm) a través de su curva de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). A bajas presiones el vapor se adsorbe sobre la pared de los mesoporos en multicapas, y luego, a altas presiones, el vapor se condensa en el espacio de los mesoporos bajo la presión de vapor saturado P_0 , mediante la llamada condensación capilar⁵¹⁵ y las propiedades percolativas del sólido, lo cual es expresado de forma cuantitativa por la ecuación de Kelvin.
- **Isoterma tipo V:** similar a la isoterma de tipo IV, pero con interacción muy débil entre la molécula de gas y la superficie del sólido. En consecuencia, casi no se observa un aumento inicial.
- **Isoterma tipo VI:** es una isoterma de adsorción escalonada, cuyos escalones están vinculados a las transiciones de fase al completarse la adsorción de cada capa molecular,

⁵¹³ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids", San Diego, Academic Press, **1999**, p.19.

⁵¹⁴ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-321.

⁵¹⁵ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.

o en diferentes caras cristalinas del sólido.⁵¹⁶ Es característica de sólidos con una superficie no porosa muy uniforme

El método estándar de uso general para la caracterización de materiales porosos es la adsorción de nitrógeno (Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K). Hay dos motivos por los que se considera al nitrógeno como el mejor adsorbato, el espesor de sus multicapas es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes,⁵¹⁷ y la misma isoterma puede ser empleada para el análisis del tamaño de poros y el cálculo de la superficie específica Brunauer–Emmett–Teller (BET).⁵¹⁵ Sin embargo, el uso de otros adsorbatos complementarios es cada vez más habitual para una mejor caracterización del material.⁵¹⁸

El método BET permite estimar la superficie específica del sólido conocida la cantidad de gas adsorbida necesaria para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas:

$$\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c}$$

V: volumen de gas adsorbido.

V_m: volumen de gas adsorbido por la monocapa.

P: presión de equilibrio del adsorbato a la temperatura de adsorción.

P₀: presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.

c: constante BET.

Posteriormente, el método de Dubinin-Radushkevich (DR) proporciona el valor del volumen de microporos a partir de la ecuación:

$$W = W_0 \exp \left(- \frac{K}{\beta^2 (RT \ln(P/P_0))^2} \right)$$

W: volumen específico adsorbido a cada presión relativa (cm³/g).

W₀: volumen total de poros (cm³/g).

K: constante dependiente de la estructura.

β: coeficiente de afinidad, que es el cociente entre los potenciales de adsorción de dos gases.

⁵¹⁶ L. D. Gelb, K. E. Bubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwiska-Bartkowiak. *Rep. Prog. Phys.*, **1999**, 62, 1573-1659.

⁵¹⁷ P. J. M. Carrot, K. S. W. Sing. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1835-1840.

⁵¹⁸ W. D. Machin, R. J. Murdey, "Characterization of Porous Solids IV". The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, p. 122.

La variable termodinámica pertinente para describir los efectos del calor durante el proceso de adsorción dentro de un adsorbente es el calor isostérico de adsorción, el cual puede ser estimado a partir de la ecuación de Clausius–Clapeyron:⁴¹²

$$(\ln P)_N = -\left(\frac{Q_{st}}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + C$$

Q_{st} : calor isostérico de adsorción (KJ/mol).

P_N : presión en función de la cantidad de gas adsorbida ($N = \text{cm}^3/\text{g}$).

C : constante.

II.2.2 Métodos de procesado de COFs.

En este apartado se explicarán algunas de las distintas técnicas que hemos empleado en este trabajo para el procesado de COFs, las cuales han sido utilizadas en otros materiales inorgánicos o poliméricos, y que nos pueden permitir obtener materiales micro- y nanoestructurados sobre la superficie de distintos sustratos para sus posteriores posibles aplicaciones. Estas técnicas se describen a continuación.

II.2.2.1 Lithographically Controlled Wetting (LCW).

La metodología LCW⁵¹⁹ es una técnica de litografía blanda (“*soft lithographie*”)⁵²⁰ de carácter ascendente (“*bottom-up*”) basada en el empleo de un sello con estructuras en relieve en su superficie para crear micro- y nanoestructuras sobre grandes áreas superficiales de un sustrato, sin necesidad de funcionalización previa, a partir de cualquier material soluble.⁵²¹ Se caracteriza por ser efectiva, simple, rápida, versátil, reproducible, de bajo coste y con una elevada velocidad de procesado. Además, es posible aplicarlo a una gran variedad de materiales solubles ya que en el proceso no intervienen interacciones específicas entre las moléculas y la superficie, aunque la eficacia depende del sello, la disolución, el sustrato y las condiciones experimentales de presión y temperatura.

Como se puede ver en la Figura 103, la técnica consiste en la deposición de un material soluble en disolución que será estructurado al depositar un sello viscoelástico sobre la superficie, dando lugar a una réplica positiva de los motivos del sello. Sobre una película delgada de la disolución, depositada previamente sobre el sustrato, se coloca el sello. Cuando el disolvente se va evaporando, las fuerzas de capilaridad hacen que la

⁵¹⁹ a) M. Cavallini, F. Biscarini. *Nano Lett.*, **2003**, 3(9), 1269-1271. b) M. Cavallini, D. Gentili, P. Greco, F. Valle, F. Biscarini. *Nature Protocols*, **2012**, 7, 1668-1676.

⁵²⁰ Y. Xia, G. M. Whitesides. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 153-84.

⁵²¹ M. Cavallini, C. Albonetti, F. Biscarini. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1043-1053.

solución forme meniscos bajo los salientes del sello. A continuación, se añade el iniciador produciéndose la reacción. Después de la completa evaporación del disolvente, el sello es retirado, obteniéndose las micro- o nanoestructuras deseadas sobre el sustrato.

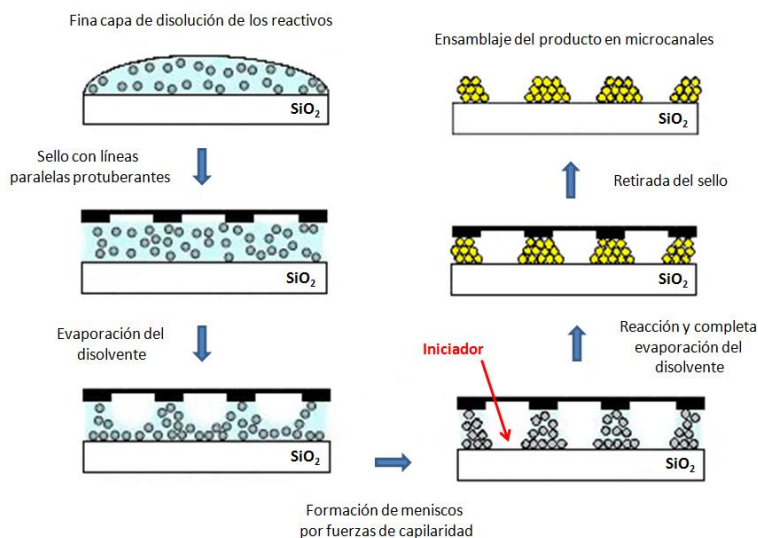


Figura 103. Metodología de estampado con sellos viscoelásticos LCW.

Los sellos empleados pueden ser rígidos o flexibles, que son normalmente obtenidos por réplica de un molde fabricado mediante técnicas de micromecanizado, litografía “*e-beam*” o fotolitografía.

II.2.2.2 Impresión por inyección de tinta (Ink-jet printing).

El proceso de impresión por inyección de tinta permite realizar la impresión directa de patrones o capas de material con características microscópicas sobre la superficie de un sustrato, a través de la impresión digital de un fichero de gráficos generado por ordenador que contiene los lugares en donde se debe imprimir (Figura 104).⁵²²



Figura 104. Impresora de inyección de tinta Fujifilm Dimatrix DMP-2831 y sus cartuchos.

⁵²² M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour. *Adv. Mater. (Weinheim, Alemania)*, **2010**, 22(6), 673-685.

Las principales ventajas de esta técnica son la escalabilidad, el corto tiempo de fabricación, capacidad de impresión digital, versatilidad de aplicaciones, reducción significativa del desperdicio de material, así como el bajo coste energético y económico.⁵²³⁻⁵²⁵ A su vez, la capacidad de mapear directamente desde un fichero digital evita la necesidad de procesos fotolitográficos. La principal desventaja es la baja calidad geométrica de los bordes, la baja uniformidad y la obstrucción de la boquilla que se produce debido a que la tinta se deposita en gotitas.

Mediante este método es posible producir circuitos micro (opto)electrónicos para la creación de dispositivos como transistores orgánicos de película delgada, diodos emisores de luz, células solares, estructuras conductoras, dispositivos de memoria, sensores y funciones biológicas/farmacéuticas.⁵²³⁻⁵²⁶

⁵²³ L. Occhipinti, M. La Rosa, G. Rizzotto. *Proc. of SPIE*, **2008**, 7054, 70540S.

⁵²⁴ T. Sekitani, T. Someya. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(20), 2228-2246.

⁵²⁵ J. Yeo, S. Hong, D. Lee, N. Hotz, M.-T. Lee, C. P. Grigoropoulos, S. H. Ko. *PLoS ONE*, **2012**, 7(8), e42315.

⁵²⁶ M. Bale, J. C. Carter, C. J. Creighton, H. J. Gregory, P. H. Lyon, P. Ng, L. Webb, A. Wehrum. *Journal of the SID*, **2006**, 14(5), 453-459.

II.3 Objetivos

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo anterior hemos podido deducir que las movilidades de portadores de carga para los sistemas moleculares conjugados sintetizados proporcionan valores aceptables, gracias a un apilamiento eficiente de las moléculas en la capa activa de los OFETS, sin embargo, con los sistemas poliméricos conjugados no ocurre lo mismo. La falta de control en el proceso de apilamiento de las cadenas poliméricas ha conducido a interfases dador-aceptor desordenadas con movilidades prácticamente nulas, así como eficiencias extremadamente bajas.⁴⁵⁰ Por tanto, el objetivo principal de este capítulo es la obtención de un polímero en el cual sea posible obtener un control sobre la estructura. En este sentido, hemos optado por sintetizar un COF 2D, ya que en esta clase de polímeros es posible tener control sobre la estructura para obtener sólidos cristalinos. Inicialmente optamos por sintetizar un COF 2D conjugado cuyos bloques de construcción sean sencillos, con el fin de obtener control sobre la estructura lo cual, una vez obtenido, permitirá añadir funcionalidades adecuadas a los bloques de construcción con perspectivas a futuras aplicaciones. Para la síntesis del COF hemos seleccionado la reacción de formación de iminas, ya que al contrario que con otro tipo de reacciones de COF, como por ejemplo los derivados de boro, permite obtener COFs 2D con conjugación en el plano y buenas estabilidades térmicas y químicas.

Mayoritariamente, los procedimientos sintéticos descritos hasta el momento para la obtención de COFs requieren condiciones de reacción energéticas y muy particulares, como procesos solvotermales. Otro de los objetivos principales de este trabajo consiste en el desarrollo de una síntesis eficiente, reproducible, rápida y sencilla, si es posible a temperatura ambiente, que nos permita obtener materiales a escala nanométrica de manera controlada. Este objetivo es de suma importancia pues el procesado de estos materiales será una de las claves en sus futuras aplicaciones.

A continuación, la viabilidad de este procedimiento sintético será valorada mediante la caracterización morfológica, química y espectroscópica del material, empleando técnicas tales como ¹³C-RMN, microanálisis, IR, DRX, TEM y SEM.

Ya que el objetivo a largo plazo es la obtención de un polímero conjugado con control sobre la estructura para poder ser incorporado en dispositivos como OFETs o células solares, se exploraran distintos métodos que permitan la transferencia del material o su procesado para formar la capa activa de los dispositivos. Entre ellos, y basándonos en los métodos de separación de láminas de grafeno y nanotubos de carbono,⁵²⁷ la exfoliación del material mediante la aplicación de fuerzas mecánicas inducidas por sonicación, previa búsqueda del disolvente y el método de deposición adecuado, será una de las técnicas que nos puede permitir aislar láminas de espesor monoatómico o de unas

⁵²⁷ a) S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. Coleman. *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1876-1881.
b) Y. Hernández, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. Coleman. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3, 563-568.

pocas capas, que pueden ser incorporadas como capa activa. También se exploraran técnicas litográficas, muy empleadas en la industria de los semiconductores y que a su vez, pueden permitirnos alcanzar este objetivo.

Finalmente, ya que los COFs consisten en redes bi- o tridimensionales en cuyo interior poseen canales o poros de tamaños definidos que pueden adsorber moléculas de determinados gases, se realizaran estudios de adsorción de gases para evaluar dicha porosidad.

En resumen, los objetivos propuestos en este trabajo se dividen en:

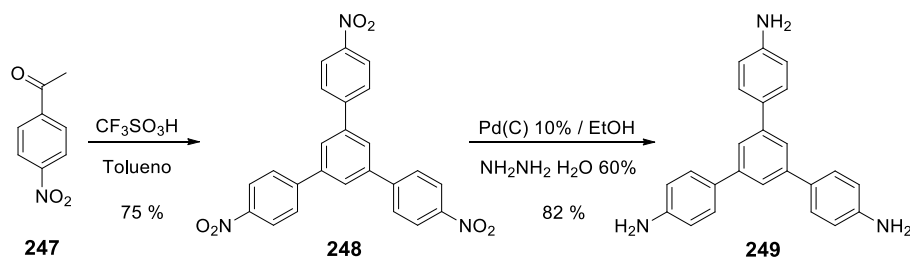
1. Desarrollo de una síntesis eficiente, reproducible, rápida y sencilla del material a temperatura ambiente que nos permita obtener control sobre la estructura del material.
2. Caracterización morfológica, química y espectroscópica del polímero 2D mediante el uso de ^{13}C -RMN, microanálisis, IR, DRX, TEM, y SEM.
3. Desarrollo de métodos adecuados para el procesado del material que, con perspectivas futuras, nos permita incorporarlo como capa activa en diferentes dispositivos.
4. Evaluación de la porosidad del material frente a diferentes gases.

II.4 Discusión de resultados

II.4.1 Síntesis y caracterización estructural de los monómeros.

II.4.1.1 Síntesis y caracterización estructural de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (TAPB) (**249**).

La ruta sintética empleada para obtener este monómero se detalla en el Esquema 71.



Esquema 71. Síntesis de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (TAPB) (**249**).

La reacción de ciclotrimerización de 4-nitroacetofenona (**247**) catalizada por ácido trifluorometanosulfónico permite obtener el derivado **248**, cuyos grupos nitro fueron reducidos a continuación por tratamiento con hidracina acuosa en presencia de paladio sobre carbono, dando lugar al monómero **249** con un rendimiento del 82 %, ⁵²⁸ tras su purificación mediante recrystalización.

El espectro de RMN de protón se realizó en DMSO deuterado, mostrando a 7.5 ppm la señal de los protones aromáticos del anillo de benceno central como un singlete que integra por tres protones. A continuación, se observan dos dobletes, el primero a 7.4 ppm y el segundo a 6.7 ppm, correspondientes a los protones aromáticos de los anillos externos de benceno, en posiciones meta y orto respectivamente en relación al grupo amino, que integran por seis protones cada uno. Finalmente, a 5.2 ppm aparece la señal de los protones de los grupos amino como un singlete ancho (Figura 105).

El espectro de carbono 13 del monómero (Figura 106) muestra una señal a 148.3 ppm correspondiente al carbono aromático unido al grupo amino. Las señales pertenecientes al resto de los carbonos aromáticos de los anillos de benceno externos se observan a 128.0, 127.4 y 114.1 ppm.

⁵²⁸ Y. He, Z. Bian, C. Kang, Y. Cheng, L. Gao. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3553-3563.

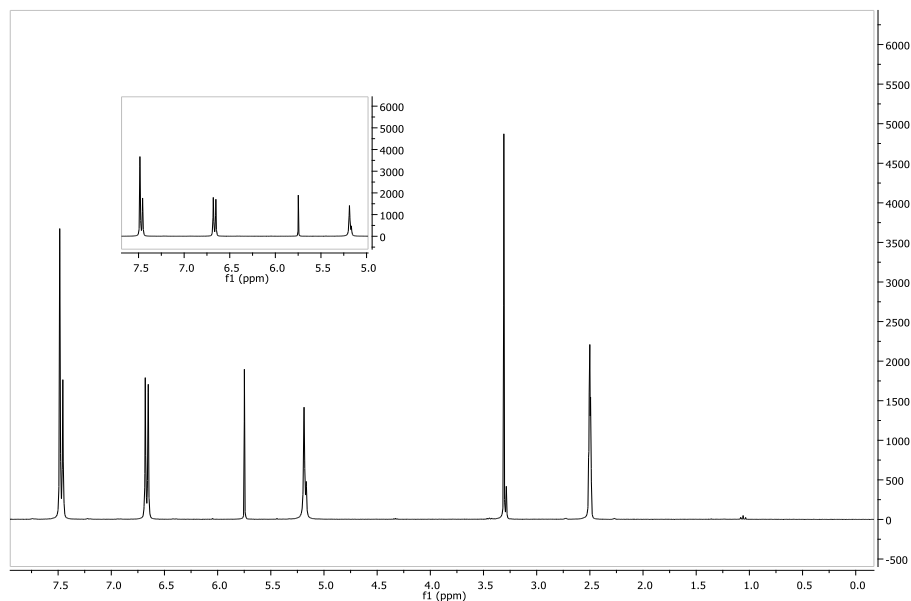


Figura 105. Espectro de ^1H -RMN de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**) en DMSO-d_6 .

Finalmente, a 141.5 y 120.3 ppm se muestran las señales del carbono cuaternario unido a los anillos de benceno externos y del carbono terciario respectivamente, del anillo de benceno central (Figura 106).

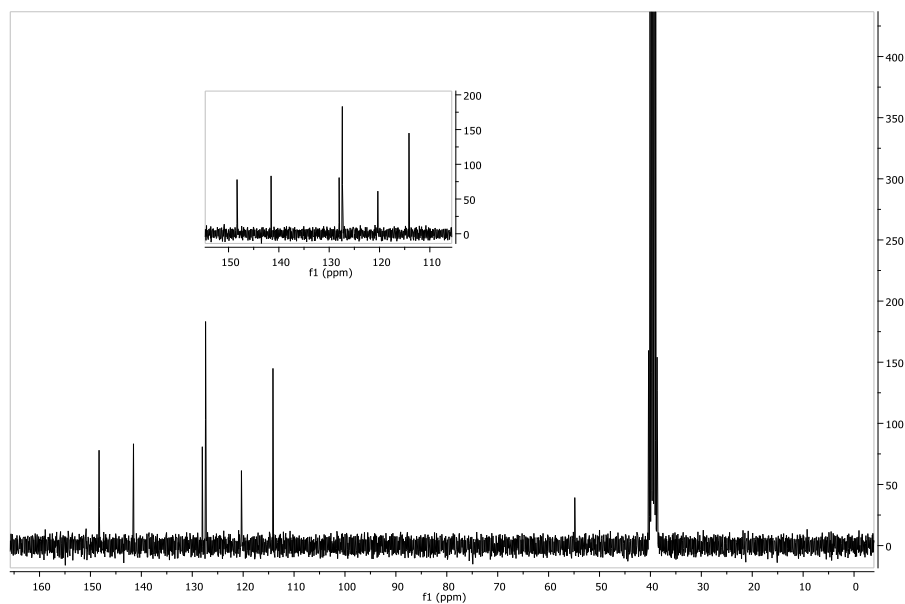


Figura 106. Espectro de ^{13}C -RMN de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**) en DMSO-d_6 .

También fue realizado el espectro de ^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS) del monómero, sin embargo, este se discutirá más adelante comparándolo con el espectro ^{13}C -RMN en estado sólido del producto final (**RT-COF-1**).

El espectro FTIR muestra las bandas características del grupo amina primaria a 3434 y 3355 cm^{-1} , correspondientes a la tensión asimétrica y simétrica respectivamente del enlace N-H, así como la banda de torsión en el plano de los enlaces N-H del grupo amino a 1619 cm^{-1} . También se observan varias bandas entre 3209 y 3029 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones de tensión del enlace C-H de los anillos aromáticos y otras entre 1606 y 1407 cm^{-1} , debidas a la tensión de los enlaces C=C de dichos anillos. Finalmente, se aprecia una banda a 1279 cm^{-1} de la tensión del enlace C-N y varias bandas entre 963 y 706 cm^{-1} de la torsión fuera del plano de los enlaces C-H del benceno (Figura 107).

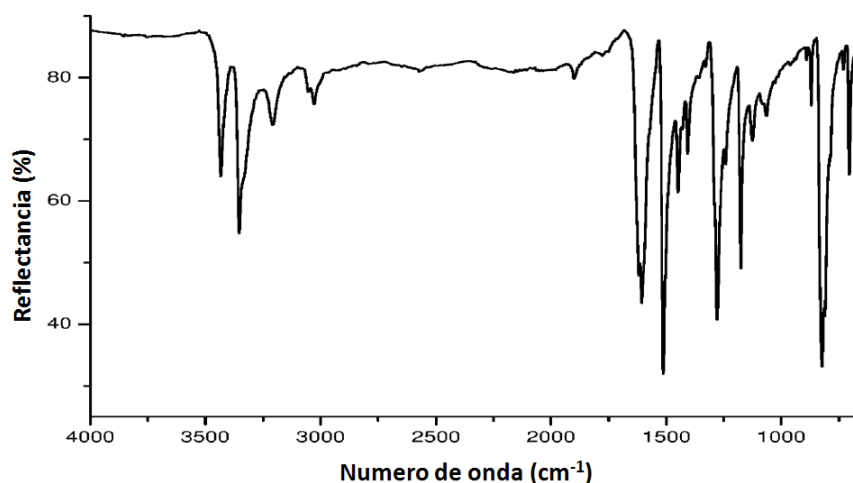


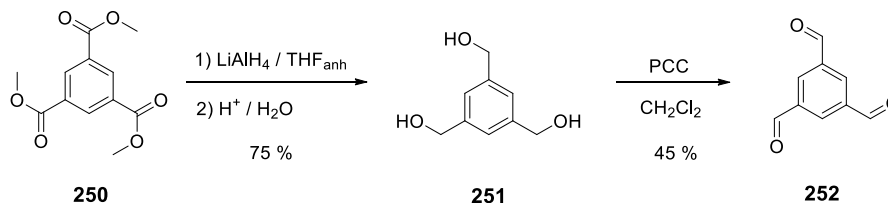
Figura 107. Espectro de FTIR-ATR de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**).

II.4.1.2 Síntesis y caracterización estructural de 1,3,5-benzenotricarbaldehído (BTCA) (**252**).

La estrategia sintética seguida para la obtención de este monómero se resume en el Esquema 72.

La reducción de 1,3,5-benzenotricarboxilato de trimetilo (**250**) mediante tratamiento con hidruro de litio y aluminio en tetrahidrofurano anhidro y posterior hidrólisis ácida, permite obtener el 1,3,5-tris(hidroximetil)benceno (**251**) con un rendimiento del 75 %. A continuación, la oxidación de este compuesto con clorocromato

de piridinio en diclorometano dio lugar al 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**BTCA**) (**252**) con un rendimiento del 45 %, tras su purificación mediante cromatografía en columna.⁵²⁹



Esquema 72. Síntesis de 1,3,5-benzenotricarboxaldehído (**BTCA**) (**252**).

El espectro de RMN de protón fue realizado en cloroformo deuterado, en el cual se observa a 10.21 ppm un singlete que integra por tres protones correspondiente a la señal de los protones de los grupos aldehído y a continuación, otro singlete a 8.64 ppm perteneciente a los protones aromáticos del anillo de benceno (Figura 108).

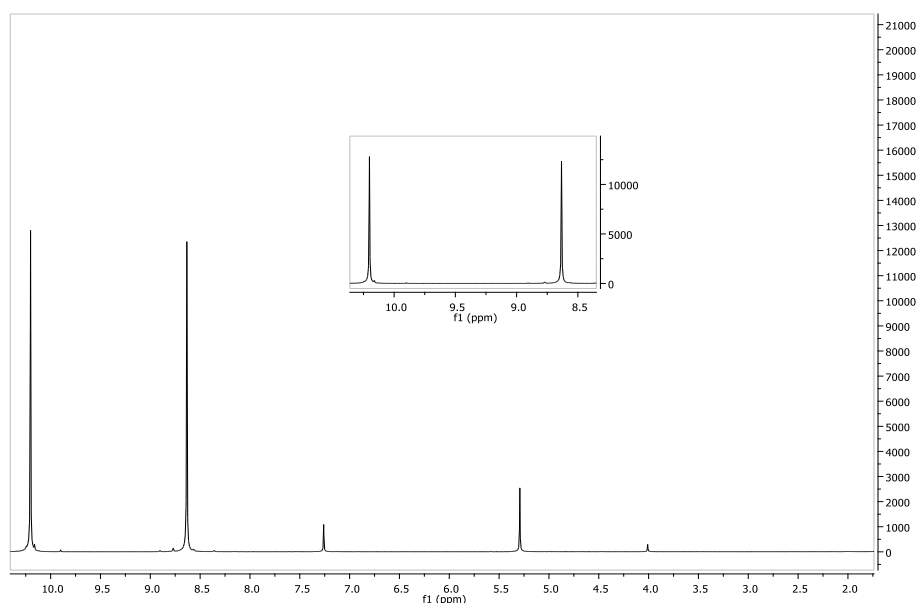


Figura 108. Espectro de ^1H -RMN de 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**) en CDCl_3 .

El espectro de carbono 13 del monómero (Figura 109) muestra tres señales a 189.9, 138.0 y 134.9 ppm. La primera corresponde al carbono carbonílico de los grupos aldehído. La segunda y la tercera pertenecen a los carbonos cuaternarios y terciarios respectivamente del anillo de benceno.

⁵²⁹ N. Kaur, J.-G. Delcros, J. Imran, A. Khaled, M. Chehtane, N. Tschammer, B. Martin, O. Phanstiel IV. *J. Med. Chem.*, **2008**, 51(5), 1393-1401.

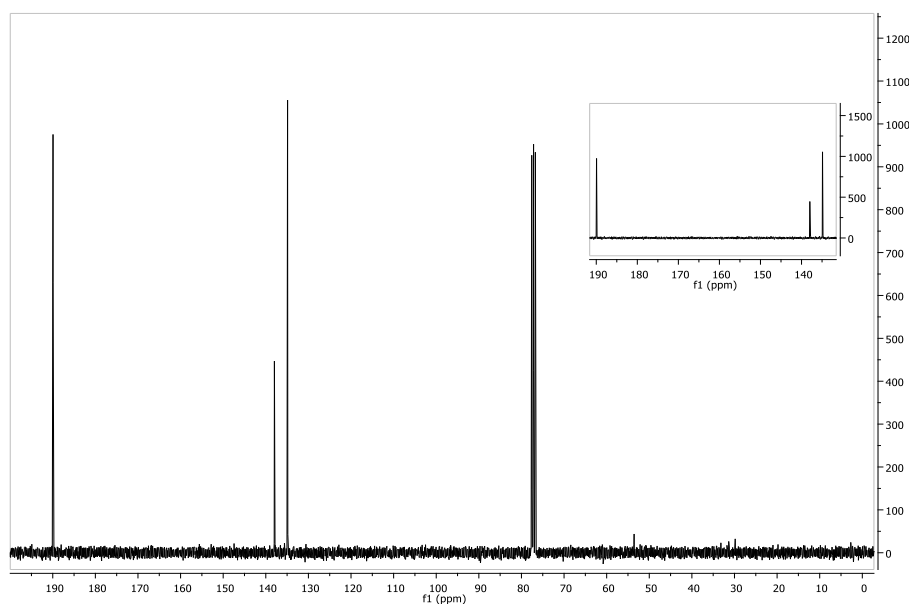


Figura 109. Espectro de ^{13}C -RMN de 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**) en CDCl_3 .

Para este monómero, también fue registrado el espectro de ^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS), sin embargo, al igual que para el otro monómero, se discutirá más adelante comparándolo con el espectro ^{13}C -RMN en estado sólido del producto final (**RT-COF-1**).

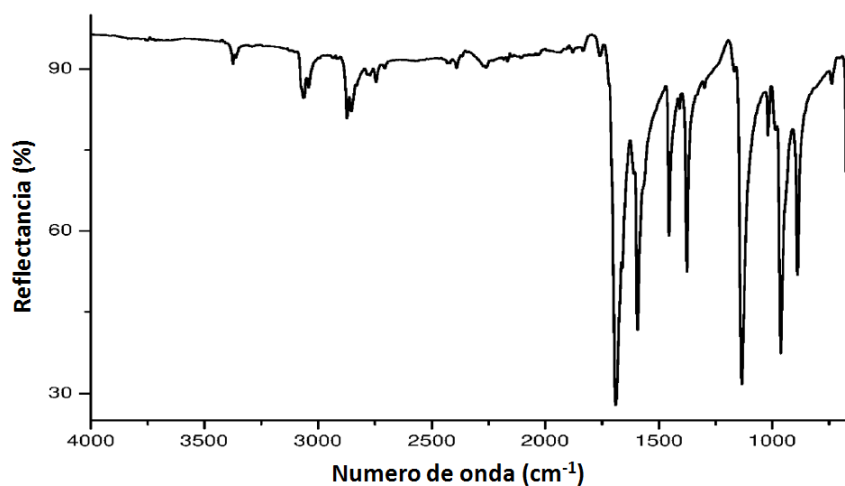


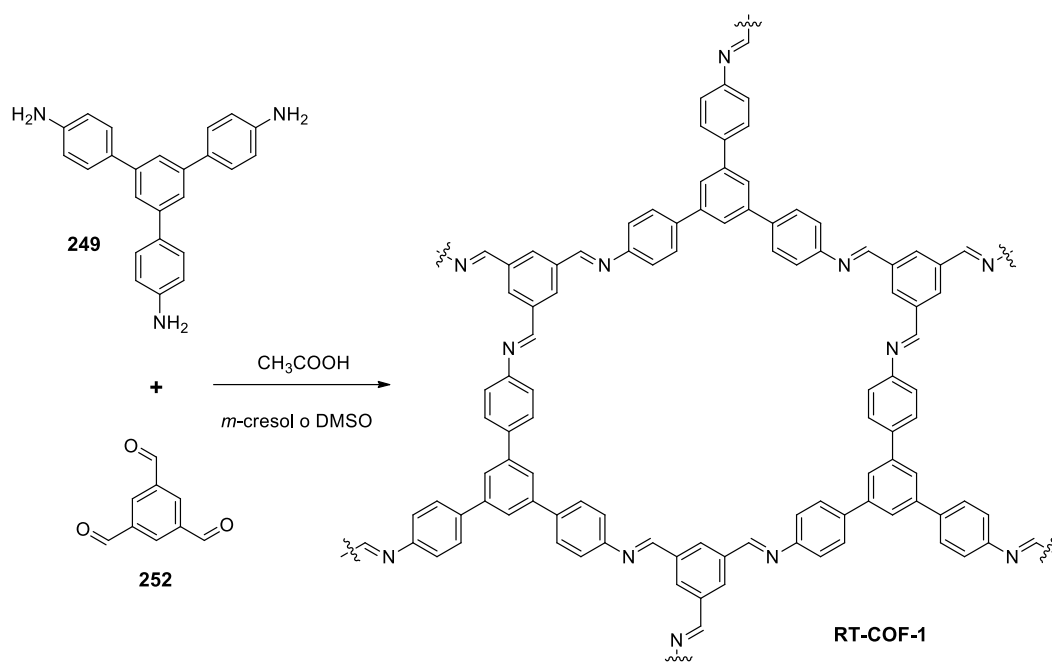
Figura 110. Espectro de FTIR-ATR de 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**).

El espectro FTIR muestra las banda característica de tensión del grupo carbonilo a 1689 cm^{-1} , así como las vibraciones de tensión del enlace C-H de dicho grupo entre 2872 y 2706 cm^{-1} . También se observan varias bandas entre 3062 y 3041 cm^{-1} pertenecientes a la tensión del enlace C-H, y otras dos a 1593 y 1455 cm^{-1} debidas a la tensión de los

enlaces C=C, todas ellas del anillo aromático de benceno. Finalmente, se aprecian varias bandas entre 963 y 738 cm^{-1} de la torsión fuera del plano de los enlaces C-H del benceno (Figura 110).

II.4.2 Síntesis y caracterización estructural de RT-COF-1.

La síntesis del COF fue realizada a partir de la siguiente reacción:



Esquema 73. Síntesis de RT-COF-1.

La síntesis del COF se realizó a partir de una reacción de adición nucleófila de formación de iminas catalizada por un medio ácido de dos bloques de construcción trigonales. En ella se mezclaron disoluciones de los monómeros en DMSO o *m*-cresol a temperatura ambiente y, posteriormente, se añadió ácido acético como catalizador, dando lugar a un gel de color amarillo que fue lavado con diferentes disolventes para eliminar los restos de monómeros y de catalizador. Finalmente fue secado a vacío, proporcionando el producto con un rendimiento casi cuantitativo del 96 %.

En la Figura 111 se observan los espectros de ^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS) de los monómeros de partida y del RT-COF-1.

En el espectro del 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**) (Figura 111a) se aprecia una señal a 194.4 ppm correspondiente al carbono carbonílico del grupo aldehído (*I*). A

continuación, se observan dos señales superpuestas a 137.5 y 137.1 ppm pertenecientes a los carbonos del anillo de benceno, siendo la más desapantallada del carbono cuaternario (2) y la más apantallada del carbono terciario (3).

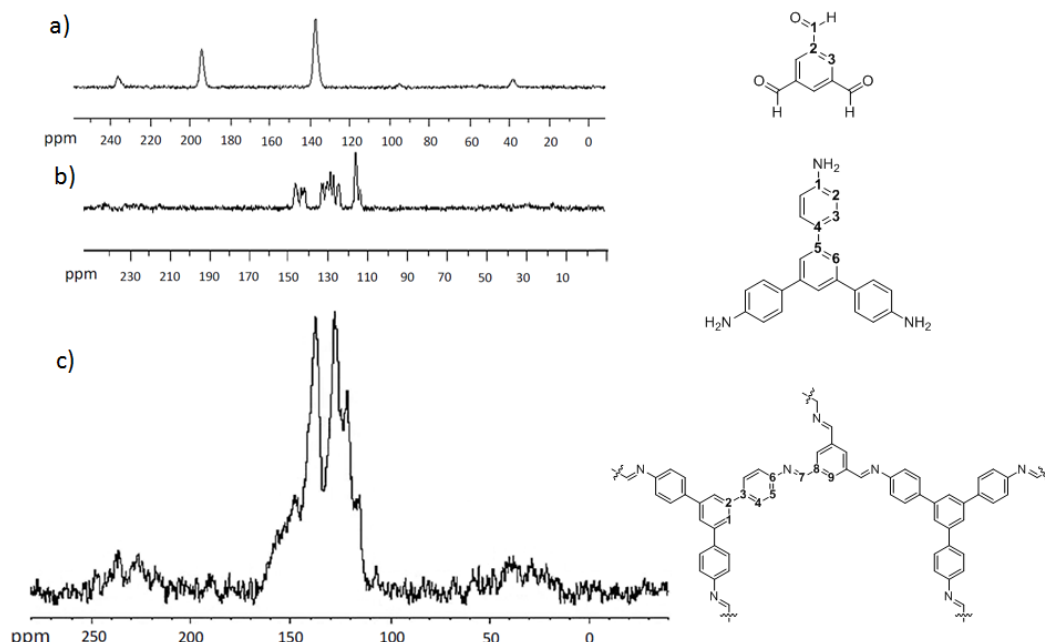


Figura 111. Espectro de ^{13}C -RMN CP-MAS de: a) 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**); b) 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**); c) **RT-COF-1**.

Para el 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**) el espectro resulta ser más complejo, debido fundamentalmente a la presencia de un gran número de carbonos aromáticos cuyas señales se solapan debido a su anchura (Figura 111b), efecto también apreciable para el **RT-COF-1**. En primer lugar, se observa una señal a 146.8 ppm perteneciente a los carbonos de los anillos de fenilo en posición α respecto al grupo amino (1), seguida por otra a 142.0 ppm de los carbonos cuaternarios del anillo de benceno donde se enlaza con los grupos fenilo (5). A continuación, se aprecian otras dos señales a 129.1 y 127.6 ppm, concernientes ambas a carbonos de los anillos de fenilo, siendo la primera de los carbonos en posición δ (4) y la segunda de aquellos en posición γ respecto al grupo amino (3). La siguiente, a 124.5 ppm, fue asignada a los carbonos terciarios del anillo de benceno (6). Para terminar, la señal más apantallada a 116.4 ppm pertenece a los carbonos de los anillos de fenilo en posición β respecto al grupo amino (2).

En el espectro del **RT-COF-1** (Figura 111c) se aprecia una señal a 156.7 ppm perteneciente al carbono del grupo imina (7), seguida por otra a 147.8 ppm perteneciente a los carbonos en posición α respecto al átomo de nitrógeno del grupo imina (6). A continuación, se aprecian otra señal a 129.1 ppm concerniente a los carbonos cuaternarios de los anillos de benceno de ambos bloques de construcción y a los carbonos terciarios de

los anillos aromáticos provenientes del aldehído (2, 8, 9). A 127.9 ppm, se observan los carbonos en posición δ y γ respecto al átomo de nitrógeno del grupo imina (3, 4) y a 121.5 ppm, los carbonos terciarios de los anillos de benceno provenientes de la amina (1). Finalmente, la señal más apantallada a 115.3 ppm fue asignada a los carbonos aromáticos en posición β respecto al átomo de nitrógeno del grupo imina (5).

En el espectro del COF se observó la desaparición de la señal correspondiente al carbono carbonílico del aldehído a 194.4 ppm, lo cual también confirmó la formación de los enlaces imina del producto.

NOTA: Los valores numéricos mostrados entre paréntesis en cursiva corresponden a la asignación de los carbonos del espectro de ^{13}C -RMN en estado sólido, de cada una de las estructuras mostradas en la Figura 111.

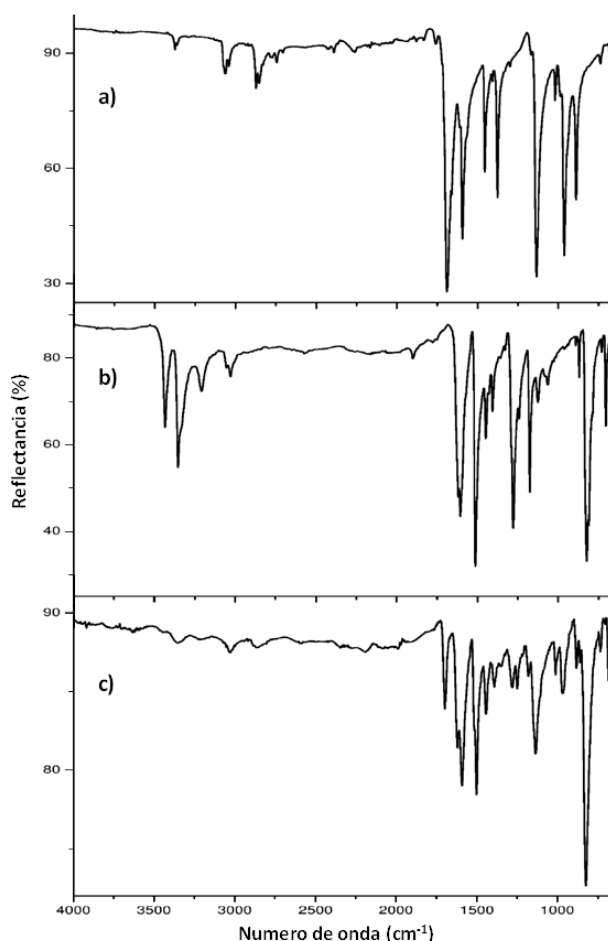


Figura 112. Espectro de FTIR-ATR de: a) 1,3,5-bencenotricarbaldehído (**252**); b) 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**); c) **RT-COF-1**.

En la Figura 112 se observan los espectros FTIR-ATR de los materiales de partida y del producto **RT-COF-1**, donde la asignación y el análisis de las bandas de absorción de infrarrojos de cada uno de ellos queda reflejada en la Tabla 22.

Los modos de vibración de **RT-COF-1** de la Tabla 22 fueron analizados como la convolución de los fragmentos benceno-1,3,5-trimetilideno y benceno-1,3,5-(*p*-fenilo) en comparación con 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**BTCA**) (**252**) y 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**TAPB**) (**249**), respectivamente. Los datos y su análisis relativos a las relaciones espectrales IR entre estos compuestos se ofrecen como ayuda para la formación del COF.

Banda absorción (cm ⁻¹)	Asignación y notas
3027 (d)	Tensión CH aromático de los anillos de fenilo de benceno-1,3,5-trimetilideno y benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
2965 (md), 2919 (md), 2868 (d)	Tensión CH doble enlace de la imina. Este enlace tiene varios modos de vibración en el material de partida BTCA a 2872, 2855, 2782, 2744 y 2706 cm ⁻¹
1900 (d), 1793 (d), 1773 (d)	Flexión CH aromático de los armónicos
1698 (f)	Tensión C=O de los grupos libres
1621 (f, a)	Tensión C=N imina. Este enlace se confirma también por la disminución de la tensión $\nu_{C=O}$ de 1,3,5-benzenotricarbaldehído (1689 cm ⁻¹). Esta señal también se superpone con dos modos de flexión de los anillos aromáticos, que aparecen a 1619 y 1606 cm ⁻¹ en benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo) y a 1593 cm ⁻¹ en benceno-1,3,5-trimetilideno
1594 (mf)	Tensión de anillo aromático de los anillos de fenilo en benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
1500 (mf)	Tensión C-C de anillo aromático del anillo de benceno-1,3,5-trimetilideno
1443(f)	Tensión C-C de anillo aromático de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
1390 (m)	Flexión anillo aromático
1351 (m)	Tensión de anillo aromático del anillo de benceno-1,3,5-trimetilideno
1279 (m)	Tensión C-C=N-C imina. Este modo es la tensión de los enlaces simples C-C y C-N
1249 (m), 1180 (m), 1135 (f, a)	Vibraciones C-H en el plano del anillo aromático para el anillo de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo). Estos modos también aparecen a 1241 y 1176 cm ⁻¹ en TAPB (anillos <i>p</i> -sustituido) y a 1135 cm ⁻¹ en BTCA
1012 (m)	Flexión C-H aromática en el plano de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
968 (m)	Tensión de anillo aromático de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
881 (d)	Vibración C-H aromática fuera del plano de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
823 (mf, a)	Tensión de anillo aromático de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)
733 (m)	Flexión C-H de metileno en el plano. Este modo aparece en BTCA a 738 cm ⁻¹
682 (m)	Tensión de anillo aromático de benceno-1,3,5-(<i>p</i> -fenilo)

Tabla 22. Asignación de las bandas de absorción del espectro FTIR-ATR de **RT-COF-1** (Intensidad o características de las bandas: muy fuerte (mf), fuerte (f), media (m), hombro en otra banda (h), débil (d), muy débil (md) y banda ancha (a)).

Para concluir, los análisis elementales de C, H y N obtenidos (Teórico: C, 78.47 %; H, 5.29 %; N, 8.32 %. Encontrado en la síntesis en *m*-cresol: C, 78.59 %; H, 4.91 %; N, 8.57 %; Encontrado en la síntesis en DMSO: C, 77.40 %; H, 4.78 %; N, 8.39 %),

sugieren una estequiometría próxima a $C_{33}H_{26}N_3O_{2.5}$ para el **RT-COF-1** sintetizado tanto en *m*-cresol como en DMSO. La presencia de pequeñas moléculas de líquidos en el sólido obtenido es característica de materiales porosos, y puede deberse a fenómenos de absorción. Este agua probablemente proviene de la propia formación de los enlaces imina del COF, quedando atrapada en los canales durante la reacción, sin embargo, los microanálisis están de acuerdo con la pérdida de peso de 6.6 % observada en el análisis termogravimétrico de **RT-COF-1** entre 30 y 300 °C (Figura 113), que puede ser atribuida a la pérdida de aproximadamente 2.5 moléculas de agua (calc.: 7.2 %).

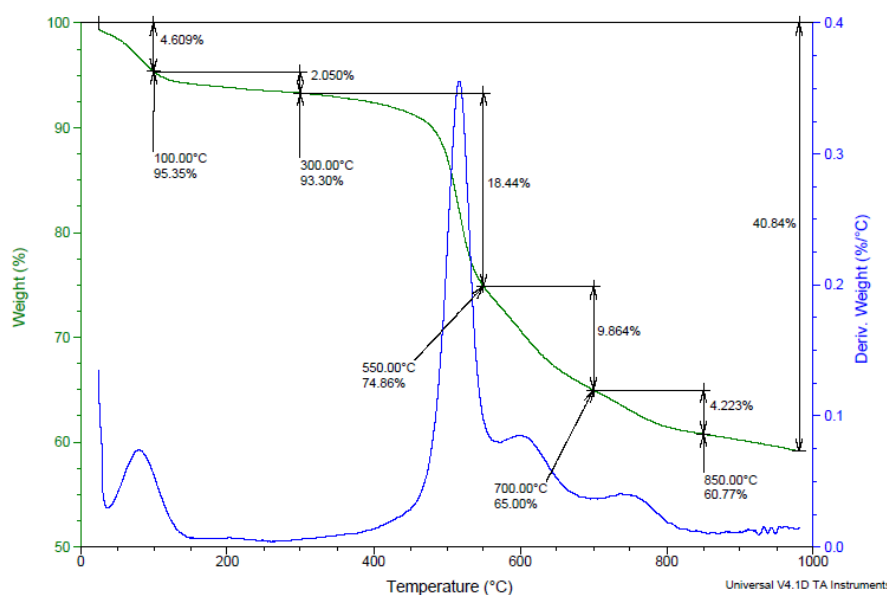


Figura 113. Análisis termogravimétrico (TGA) de **RT-COF-1** sintetizado en *m*-cresol.

II.4.3 Estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (FE-SEM) de RT-COF-1.

En este apartado se presenta el análisis de la morfología de **RT-COF-1** obtenido en volumen (polvo) mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM). La microscopia SEM es ampliamente utilizada para el estudio de la morfología de este tipo de materiales.³⁴⁹

En la Figura 114 se muestra una imagen representativa de **RT-COF-1** en polvo que demuestra la formación de agregados uniformes de láminas o escamas (Figura 1b). Como veremos a continuación, ha sido posible estudiar la forma y dimensiones de las láminas aisladas mediante su deposición sobre superficies de SiO_2 y el uso de Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).

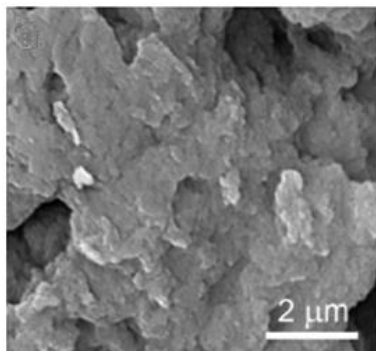


Figura 114. Imagen representativa de FE-SEM del **RT-COF-1** en polvo.

II.4.4 Caracterización estructural de RT-COF-1 mediante Microscopia de Fuerzas Atómicas.

El **RT-COF-1** es un polímero laminar 2D que presentan una fuerte interacción π - π ⁵³⁰ que mantienen las láminas apiladas con una distancia entre ellas de 3.5 Å, tal como se deduce más adelante de los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X y cálculos DFT. Por esta razón, para romper estas interacciones no covalentes entre las láminas hemos optado por el uso de fuerzas mecánicas inducidas mediante sonicación en un disolvente adecuado. Este procedimiento ha sido empleado con anterioridad por otros autores con el fin de obtener nanoestructuras de polímeros bidimensionales en superficie, formadas por láminas moleculares independientes con espesores de una o unas pocas capas.^{388-390,531-533} En esta muestra en particular, el disolvente más eficaz fue el metanol, aunque se utilizaron otros como diclorometano.

El experimento comenzó con la sonicación de la suspensión de **RT-COF-1** en metanol (0.052 mg/mL) durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos (Frecuencia: 37 KHz; Potencia: 380 W), seguido por la ultracentrifugación de la suspensión resultante durante 10 min a 9000 r.p.m, obteniéndose una disolución transparente y sin apenas color. Finalmente, se llevo a cabo la dilución de la muestra hasta una concentración cercana a 10⁻⁴ mg/mL y deposición de la misma mediante "drop-casting" sobre superficies de SiO₂ limpias.

⁵³⁰ C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651-669.

⁵³¹ P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Goetzinger, A. D. Schluter, J. Sakamoto. *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 287-291.

⁵³² R. Bhola, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schluter, B. T. King. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14134-14141.

⁵³³ E. L. Spitler, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, A. R. Woll, M. R. Giovino, A. Saldivar, W. R. Dichtel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 2623-2627.

También fueron llevados a cabo experimentos de control consistentes en la deposición por "drop-casting" del disolvente puro sin **RT-COF-1**, dando lugar a superficies limpias o con pequeñas cantidades de materia no organizada.

Las superficies preparadas fueron analizadas mediante AFM, una técnica idónea para la determinación de las alturas y dimensiones laterales de materiales formados por láminas individuales y/o de varias capas.²⁸⁶

La Figura 115 muestra las imágenes topográficas representativas de AFM de **RT-COF-1** obtenidas, donde se aprecian las características láminas aisladas con escalones que indican el distinto grado de exfoliación dentro de la misma nanoestructura. Esto confirma lo observado en las imágenes de SEM, así como que **RT-COF-1** está basado en una estructura laminar con ángulos afilados en los bordes de aproximadamente 60° y 120°, dimensiones laterales del orden de varias decenas de micras y alturas aparentes en el intervalo de 4 a 30 nm.

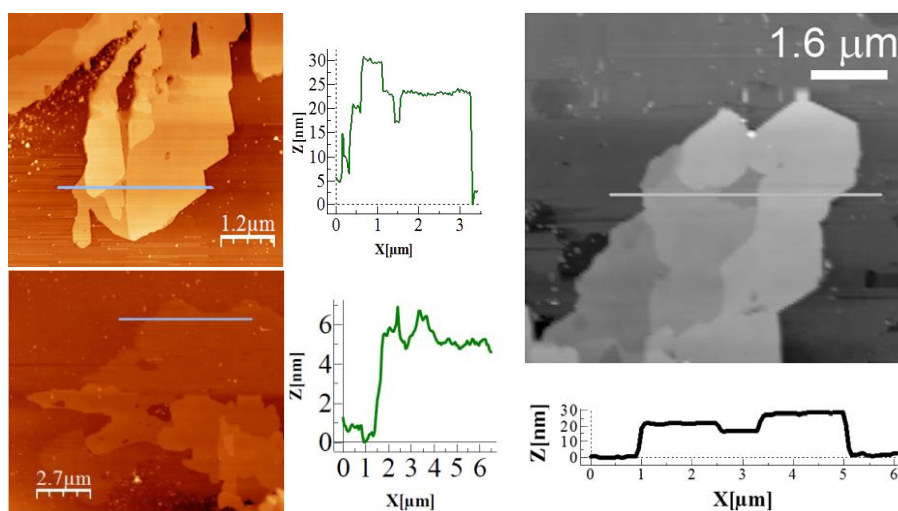


Figura 115. Imágenes topográficas representativas de AFM de escamas aisladas de **RT-COF-1** sobre superficies de SiO₂ (parte derecha o arriba) y sus perfiles de altura correspondientes (parte izquierda o inferior).

II.4.5 Medidas Difracción de Rayos X (GIXRD) de RT-COF-1.

Desafortunadamente, a excepción de un material COF basado en enlaces azodióxido,³⁶⁴ no se han obtenido difracciones de rayos X de monocristal de materiales COF hasta el momento, lo que descarta la posibilidad de utilizar esta técnica de gran alcance, dejando a la difracción de rayos X en polvo (PXRD) como única elección posible para el análisis estructural de este tipo de materiales en volumen. Sin embargo,

otras técnicas como la difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) ha sido ampliamente empleada con anterioridad para el estudio de la cristalinidad, las fases cristalinas, los coeficientes de textura, el tamaño de los cristales, la microdeformación y los parámetros de red, de películas de materiales muy diversos como polímeros orgánicos,⁵³⁴ pequeñas moléculas orgánicas,⁵³⁵ macrociclos orgánicos,⁵³⁶ estructuras híbridas nanopartícula-semiconductor orgánico,⁵³⁷ óxidos metálicos inorgánicos⁵³⁸ o muestras biológicas depositadas sobre superficies.⁵³⁹ Por tanto, esta técnica puede resultar también adecuada al estudio de películas de materiales COF. Tanto esta técnica como la difracción de rayos X en polvo requieren una laboriosa determinación estructural a partir de los patrones de difracción obtenidos, que debe ser asistida con la simulación computacional usando cierto tipo de software. La calidad cristalina de las muestras se puede evaluar más o menos por la intensidad de la señales (mayor cristalinidad si las reflexiones de Bragg son intensas y agudas).

A su vez, la combinación de la difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) con el uso de una fuente de rayos X de radiación sincrotrón se ha mostrado como una poderosa herramienta en el estudio de multitud de sólidos depositados en superficies e interfases tanto líquidas como sólidas.⁵⁴⁰

Las muestras de **RT-COF-1** directamente sintetizado sobre SiO₂ fueron analizadas mediante difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) asistida por radiación sincrotrón. Los análisis llevados a cabo confirmaron que son cristalinos, tal como se muestra en las Figuras 116a y b, donde se observan los patrones GIXRD-2D de **RT-COF-1** sintetizado en *m*-cresol y DMSO, respectivamente. En ambos casos, la observación de los mismos picos de Bragg resueltos (espaciado-*d*: 15.55, 8.94, 7.71, 5.75, 4.53 y 3.54 Å) en los perfiles radialmente integrados de intensidad difractada sustenta la evidencia de la formación de una estructura idéntica a gran escala con una organización cristalina (Figura 116c), donde claramente, el uso de DMSO limita ligeramente la

⁵³⁴ a) H. Kong, D. S. Chung, I.-N. Kang, J.-H. Park, M.-J. Park, I. H. Jung, C. E. Park, H.-K. Shim. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3490-3499. b) J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138* (1), 173-185. c) Y. Jiang, L. Lu, M. Yang, C. Zhan, Z. Xie, F. Verpoort, S. Xiao. *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 5612-5620. d) J. Lee, J. W. Chung, J. Jang, D. H. Kim, J.-H. Park, E. Lee, B.-L. Lee, J.-Y. Kim, J. Y. Jung, J. S. Park, B. Koo, Y. W. Jin, D. H. Kim. *Chem. Mater.*, **2013**, *25* (9), 1927-1934.

⁵³⁵ a) A. Viterisi, N. F. Montcada, C. V. Kumar, F. Gispert-Guirado, E. Martin, E. Escudero, E. Palomares. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 3536-3542. b) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Körner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*(5), 675-680. c) L.-H. Chou, W.-C. Chang, G.-Y. He, Y.-C. Chiu, C.-L. Liu. *React. Funct. Polym.*, **2016**, *108*, 130-136.

⁵³⁶ L. W. Manning, N. Rawat, C. Lamarche, R. Waterman, R. L. Headrick, M. Furis. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120* (22), 11966-11976.

⁵³⁷ R. Banerjee, J. Novák, C. Frank, M. Girleanu, O. Ersen, M. Brinkmann, F. Anger, C. Lorch, J. Dieterle, A. Gerlach, J. Drnec, S. Yu, F. Schreiber. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (9), 5225-5237.

⁵³⁸ a) R. Drevet, C. Legros, D. Berardan, P. Ribot, D. Dragoe, C. Cannizzo, M. G. Barthes-Labrousse, A. Chausse, M. Andrieux. *Surf. Coat. Technol.*, **2015**, *271*, 234-241. b) C.-Y. Tsay, T.-Y. Yan. *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**, *75*(1), 142-147.

⁵³⁹ C. E. Ashley, D. R. Dunphy, Z. Jiang, E. C. Carnes, Z. Yuan, D. N. Petsev, P. B. Atanasov, O. D. Velev, M. Sprung, J. Wang, D. S. Peabody, C. J. Brinker. *Small*, **2011**, *7*, 1043-1050.

⁵⁴⁰ L. Cristofolini. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *19*(3), 228-241.

cristalinidad de **RT-COF-1**, lo cual se pone de manifiesto por la presencia de un intenso halo típico de la fase amorfa en el patrón de difracción.

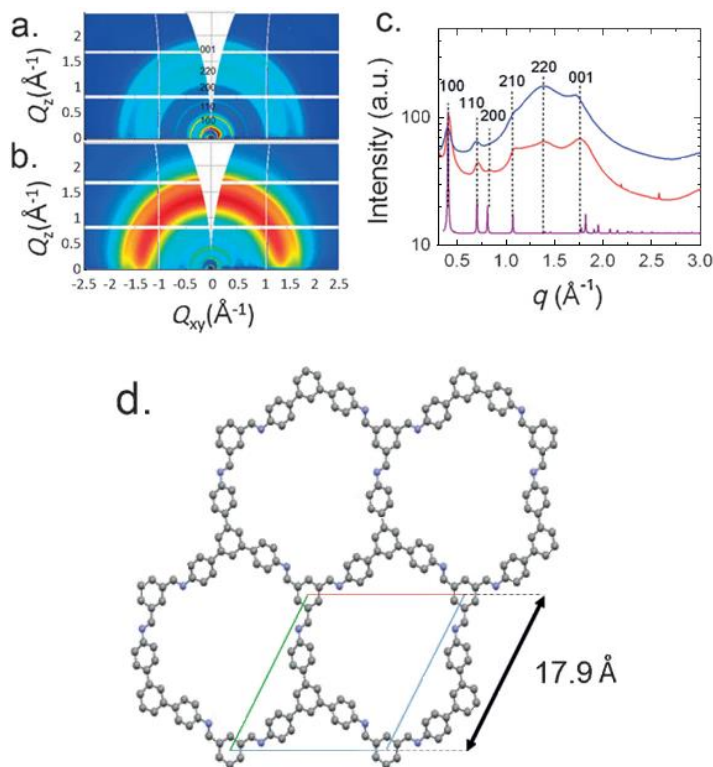


Figura 116. a, b) Imágenes GIXRD-2D tomadas para **RT-COF-1** preparado usando *m*-cresol y DMSO como disolvente, respectivamente. c) Integración radial de todas las imágenes GIXRD-2D (rojo = en *m*-cresol, azul = en DMSO) y el PXR calculado (violeta) para la estructura representada en (d). d) Vista esquemática de la estructura cristalina de **RT-COF-1** con los parámetros de celda unidad indicados. Carbono, nitrógeno e hidrógeno se representan como esferas grises, azules y blancas, respectivamente.

Fue empleado el parámetro de anchura total a la mitad de altura (FWHM) en las reflexiones de Bragg mejor resueltas para estimar el tamaño de los dominios cristalinos mediante el uso de la ecuación de Scherrer,⁵⁴¹ encontrándose que dichos dominios eran de 12 y 9 nm para el **RT-COF-1** sintetizado en *m*-cresol y DMSO, respectivamente. La indexación de los picos de Bragg fue realizada teniendo en cuenta las analogías con el patrón de difracción de rayos X en polvo de un COF conocido, el cual fue sintetizado empleando bloques de construcción trigonales.³³⁴ Las reflexiones de Bragg mencionadas fueron indexadas como los planos de difracción (001), (110), (200), (210), (220) y (001), respectivamente, de una celda unidad hexagonal con parámetros de celda $a = b = 17.9 \pm 0.3$ Å y $c = 3.54 \pm 0.03$ Å.

⁵⁴¹ B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts, **1969**.

Finalmente, también fueron realizados experimentos de difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) asistida por radiación sincrotrón de los precursores, los cuales fueron empleados como referencia (Figura 117).

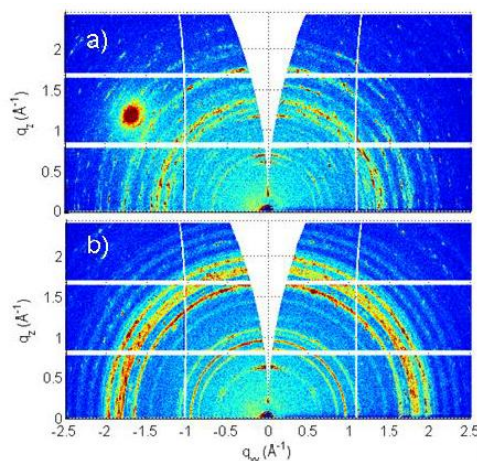


Figura 117. Imágenes GIXRD-2D recogidos para los precursores: a) 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**) y b) 1,3,5-benzenotricarbaldehído (**252**), directamente depositados sobre sustratos de SiO₂, como referencias.

Para obtener más conocimientos sobre la estructura cristalina de **RT-COF-1** fueron realizados cálculos teóricos empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) de onda plana utilizando los parámetros de la celda obtenidos a partir de los datos GIXRD, lo cual se detalla en el siguiente apartado.

II.4.6 Cálculos DFT de RT-COF-1.

Con el fin de obtener datos sobre la estructura cristalina de **RT-COF-1**, se realizaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad de onda plana (DFT) utilizando los parámetros de la celda con restricciones determinadas a partir de los datos GIXRD.

Inicialmente fue llevado a cabo un estudio preliminar de las subunidades que componen el cristal **RT-COF-1** a nivel DFT con el programa Gaussian G09.²⁷⁷ Los cálculos restringidos se realizaron empleando el funcional BLYP, mientras que la función de onda molecular se construyó usando el conjunto de bases cc-pVDZ.⁵⁴²

Desde un punto de vista estructural, fueron identificadas dos unidades principales que componen a **RT-COF-1**: i) la subunidad de benceno-1,3,5-trisfenilo; y ii) la subunidad de benceno-1,3,5-tricarbaldehído. Estas unidades poseen un eje de rotación C₃

⁵⁴² T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-1023.

cuando los tres grupos funcionales están girados todos en la misma dirección. Cuando dos de los grupos son simétricos respecto al anillo central de benceno y el tercer grupo esta es disposición perpendicular, aparece un plano de simetría correspondiente al grupo puntual C_s . También es posible una tercera configuración asimétrica (grupo puntual C_1) cuando los tres grupos funcionales están girados en direcciones diferentes (Figura 118).

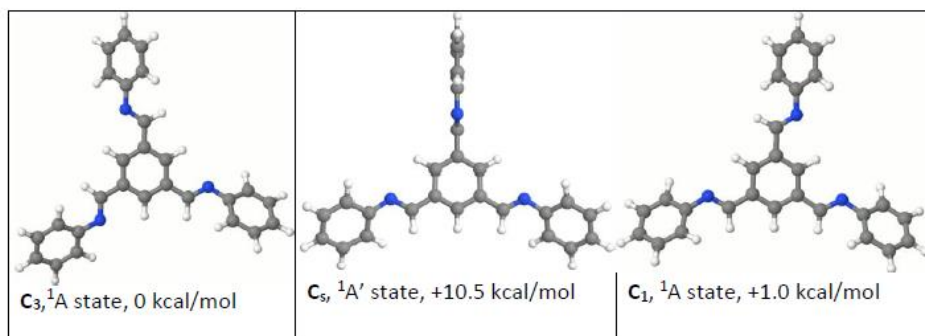


Figura 118. Estructura, grupo puntual, estado electrónico y energía relativa de N,N',N'' -(1,3,5-benzenotriiltrimetilidino)tris(bencenammina) calculada en el nivel BLYP/cc-pVDZ de la teoría. Los átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno se muestran en color gris, azul y blanco, respectivamente.

Las geometrías de estos tres diferentes conformeros de N,N',N'' -(1,3,5-benzenotriiltrimetilidino)tris(bencenammina), correspondientes cada uno a los tres grupos puntuales mencionados, fueron optimizadas al nivel BLYP/cc-pVDZ de la teoría. Las estructuras optimizadas, mostradas en la Figura 118, revelaron que el estado fundamental pertenece al grupo puntual C_3 , con una energía de sólo 1 kcal/mol más baja que la de la estructura asimétrica. Por el contrario, se encontró que la estructura con un plano de simetría corresponde a un estado de transición caracterizado por dos frecuencias imaginarias y una energía relativa significativamente más alta (10.5 kcal/mol) que la de la estructura energéticamente más estable.

A partir de estos resultados se elaboraron varios modelos periódicos de **RT-COF-1**, los cuales se optimizaron con el software CASTEP versión 6.1 que utiliza un código basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) con un conjunto de bases de onda plana.⁵⁴³ Se utilizó un límite de energía de 280 eV para construir las bases de onda plana, con pseudopotenciales ultraligeros de Vanderbilt⁵⁴⁴ y fue empleado el funcional generalizado de gradiente corregido de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁵⁴⁵ para calcular la función de onda del estado fundamental. Se aplicó una corrección de dispersión-interacción⁵⁴⁶ para compensar la conocida subestimación de las interacciones de van der Waals en los cálculos DFT. Fue probado el espacio recíproco con una malla de punto k de

⁵⁴³ S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne. *Z. Kristallogr.*, **2005**, 220, 567-570.

⁵⁴⁴ D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 7892-7895.

⁵⁴⁵ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868.

⁵⁴⁶ E. R. McNellis, J. Meyer, K. Reuter. *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 205414.

0.05 \AA^{-1} con el fin de tener la misma muestra independientemente del tamaño de la celda unidad. Se aplicó una escala de red de 2.1 para la integración numérica en el espacio real. Fueron probados estos parámetros debido a la optimización del compuesto descrito como **COF-5**,³³⁴ cuya estructura descrita en la literatura se encontró que era la misma (Figura 119).

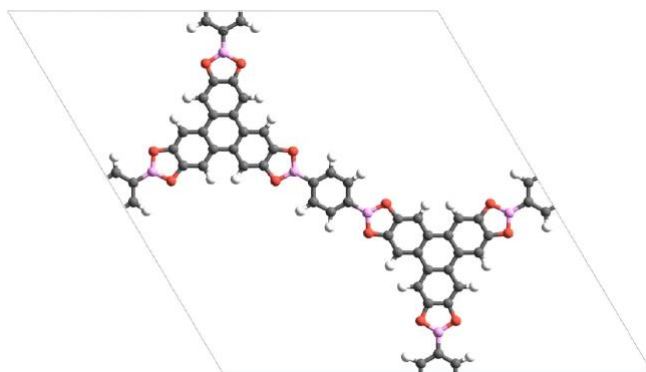


Figura 119. Estructura cristalina del COF-5 optimizada al nivel PBE de la teoría. Los átomos de carbono, oxígeno, boro e hidrógeno se muestran en color gris, rojo, rosa y blanco, respectivamente.

Se consideraron varias aproximaciones iniciales de la estructura cristalina de **RT-COF-1**. La estructura I pertenece al grupo espacial triclínico P1, la estructura II al grupo espacial trigonal P3 y la estructura III al grupo espacial hexagonal P-6. En la Figura 120 se muestra una vista en perspectiva de las estructuras cristalinas optimizadas de **RT-COF-1**.

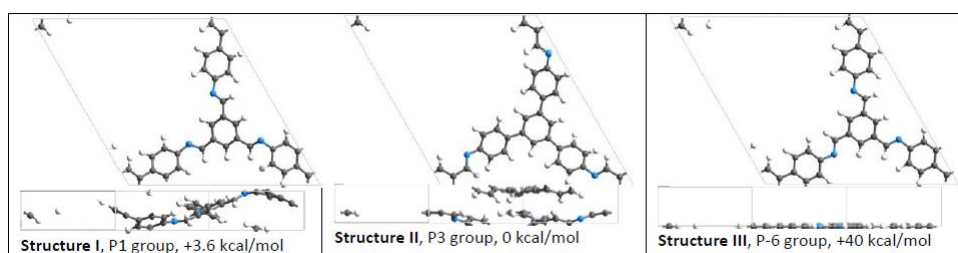


Figura 120. Estructura cristalina (vista superior y lateral), grupo espacial y energía relativa de **RT-COF-1** optimizadas al nivel PBE de la teoría. Los átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno se muestran en color gris, azul y blanco, respectivamente.

En todas las estructuras cristalinas consideradas las dimensiones de la celda unidad fueron restringidas a los valores determinados experimentalmente. Por tanto, aunque la celda unidad de la estructura I muestra una simetría hexagonal traslacional, la estructura molecular subyacente no muestra ninguna simetría dentro de la célula unidad. Curiosamente, se observó que la energía relativa de la estructura I era solamente 3.6

kcal/mol más alta que la de la estructura II, la cual era la más estable energéticamente entre las que se consideran en este estudio. La energía de la estructura III era 40 kcal/mol más alta que la de la estructura II, por tanto, es poco probable que sea una buena aproximación de la estructura experimental. La alta energía de la estructura III proviene de la repulsión entre los átomos de hidrógeno de los anillos de benceno que se encuentran en el mismo plano. Como la simetría de la estructura cristalina de **RT-COF-1** está determinada por la orientación de los 6 grupos (tres anillos de benceno y tres funciones carbaldehído), esperamos tener un total de $2^6 = 64$ conformeros diferentes, de las cuales 4 son simétricos (es decir, los estereoisómeros de estructura II) y 60 son asimétricos. También han sido optimizadas 6 estructuras asimétricas, todos conformeros de la estructura I, encontrándose que las energías relativas de estas estructuras estaban a menos de 10 kcal/mol de la estructura II.

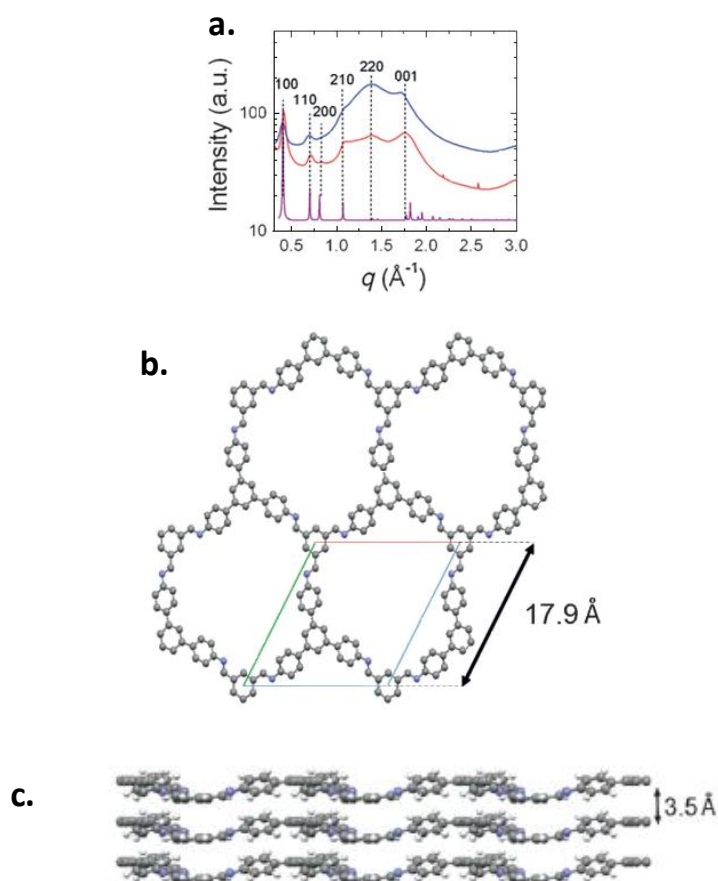


Figura 121. a) Integración radial de todas las imágenes GIXRD-2D (rojo = en *m*-cresol, azul = en DMSO) y el PXRD calculado (violeta) para la estructura representada en (b). b,c) Vista esquemática de la estructura cristalina de **RT-COF-1** con los parámetros de celda unidad indicados. Carbono, nitrógeno e hidrógeno se representan como esferas grises, azules y blancas, respectivamente.

Finalmente, las estructuras cristalinas propuestas fueron analizadas con el programa PLATON⁵⁴⁷ con el fin de encontrar las operaciones de simetría que faltan y validar el archivo de información cristalográfica definitivo (CIF). A su vez, empleando este mismo programa, fue estimado el volumen de **RT-COF-1** accesible al disolvente, siendo de un 50 % por celda unidad.

Por tanto, la estructura con un grupo espacial P3 trigonal es la más estable energéticamente, siendo probable que sea la correcta debido a la similitud encontrada entre el espectro DRX simulado derivado de la estructura y el experimental obtenido mediante incidencia rasante (GIXRD) y geometrías especulares (Figura 121a). La estructura muestra un red laminar en el que las laminas basadas en enlaces imina se apilan en forma AA (separación entre láminas: 3.5 Å; Figura 121c), dando como resultado la formación de poros hexagonales 1D, con unas dimensiones de 17.9 Å x 17.9 Å (incluyendo radios de van der Waals) a lo largo del eje c (Figura 121b).

II.4.7 Estudios de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) de RT-COF-1.

Para comprender la morfología y microestructura de capa fina de estos materiales, es útil y ampliamente empleada la microscopía electrónica de transmisión (TEM).^{390,435,441,548-550} Las características de **RT-COF-1** fueron examinadas a partir de muestras preparadas por deposición de una gota de la disolución del material exfoliado para obtener láminas nanodelgadas, empleado en la obtención de las muestras de AFM, sobre una rejilla comerciales de cobre con soporte de carbono.

La Figura 122 muestra algunas imágenes representativas de microscopía electrónica de transmisión de **RT-COF-1**, que avalan los resultados obtenidos en AFM y en los experimentos de GIXRD. En ellas se confirma la presencia una estructura multicapa con nanodominios de bordes que presentan periodicidades de 1.2 nm (Figura 122a (B)). Esta distancia se ajusta bien a las dimensiones de poro de **RT-COF-1**. Un análisis más exhaustivo a bajos aumentos permite inferir la distribución hexagonal de los poros (Figura 122b). La ausencia de una distribución hexagonal ordenada de largo alcance está de acuerdo con los picos anchos obtenidos en GIXRD, lo cual también es sugerido en la correspondiente imagen de Transformada de Fourier rápida (FFT) que se muestra en la Figura 122c, aparte de la degradación inducida bajo el haz de electrones durante la exploración, algo común en materiales orgánicos caracterizados por TEM.³⁹⁰

⁵⁴⁷ A. L. Spek. *Acta Cryst. Sect. D*, **2009**, 65, 148-155.

⁵⁴⁸ P. Pachfule, S. Kandmabeth, A. Mallick, R. Banerjee. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11717-11720.

⁵⁴⁹ Y. Zhu, S. Wan, Y. Jin, W. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(43), 13772-13775.

⁵⁵⁰ D. D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein. *ACS Nano*, **2014**, 8(4), 4042-4052.

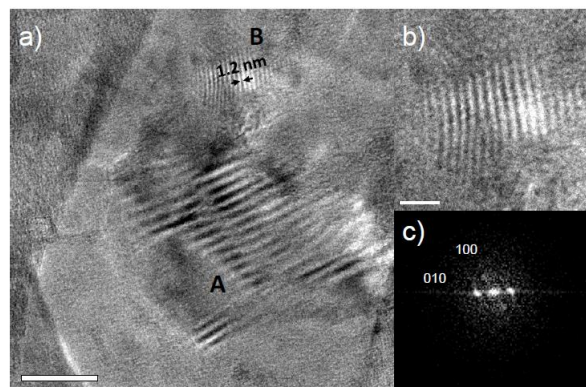


Figura 122. a) Micrografía TEM de **RT-COF-1** que muestra la presencia de áreas de Moiré (A) y nanodominios de bordes (B) de periodicidad en el rango del tamaño de poro. La distribución hexagonal se puede deducir de la imagen mejorada (b) y de la correspondiente FFT (c).

A pesar de la característica degradación de las muestras de algunos materiales orgánicos, se detectó la presencia de algo de orden cristalino. La característica más llamativa es la existencia de áreas de Moiré (Figura 122a (A)), que podría de hecho estar relacionada con la superposición de cristales en capas.

II.4.8 Estudios de Adsorción de gases de RT-COF-1.

Los COFs se han posicionado como materiales ideales para aplicaciones de almacenamiento y/o separación de gases, tales como hidrógeno, metano o dióxido de carbono, al estar compuestos de elementos ligeros unidos por enlaces covalentes fuertes que dan lugar a materiales con una accesibilidad ultra alta, baja densidad cristalina, una red rica en electrones y una elevada porosidad con áreas superficiales altas.

En las estructuras formadas por capas bidimensionales, la porosidad se desprende de la formación de canales que aparecen a lo largo de la dirección de apilamiento. El diámetro de canal se puede ajustar finamente mediante una adecuada selección de los bloques de construcción y su topología. A su vez, la presencia de abundantes átomos de nitrógeno en la estructura de los COFs, como en las familias con enlaces triazol, azina o imina, podrían favorecer la capacidad de adsorción de pequeñas moléculas de gas (CO_2 , N_2 o CH_4) y los procesos de separación, a través de interacciones dipolo-cuadrupolo de los átomos de nitrógeno con moléculas polarizables.^{420,551} Así mismo, la presencia de grupos ácidos de Lewis, como los átomos de boro presentes en los COFs basados en enlaces boroxina o éster borónico, pueden capturar de manera efectiva bases de Lewis como el amoníaco.³⁵⁴

⁵⁵¹ L. H. Xie, M. P. Suh. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 11590-11597.

Por tanto, debido a la porosidad intrínseca derivada de su estructura, los estudios de adsorción de gases en este tipo de materiales suponen una herramienta muy útil en la caracterización morfológica y sus posibles aplicaciones. A su vez, el tamaño medio de poro derivado de la datos de las isothermas de absorción de gases⁵⁵² y la comparación de la densidad medida con el valor calculado³⁵² pueden proporcionar evidencias adicionales en la determinación de su estructura.

Los estudios de adsorción de gases de **RT-COF-1** comenzaron con la activación del material mediante tratamiento térmico a 150 °C y 10^{-3} bar durante la noche (Figura 123a). A continuación, se registraron las isothermas de adsorción de nitrógeno para confirmar la porosidad permanente a 77 K de **RTCOF-1** activado (Figura 123b).

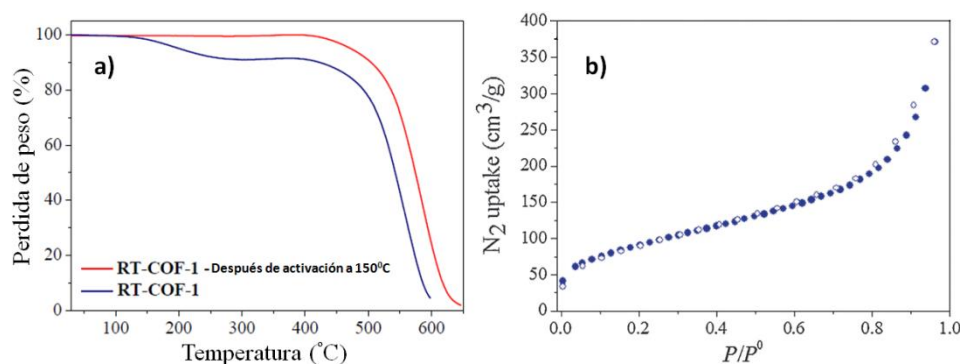


Figura 123. a) Perfiles TGA de **RT-COF-1** sintetizado en m-cresol (azul) y de **RT-COF-1** después de la activación a 150 °C y vacío durante toda la noche (rojo). b) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para **RT-COF-1** registradas a 77 K; puntos llenos: adsorción, puntos vacíos: desorción.

A partir de la isoterma de nitrógeno, se calculó la superficie específica Brunauer–Emmett–Teller (BET) con un valor de $329 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el rango de $P/P^0 = 0.05\text{--}0.3$ (Figura 123b), que se encuentra cerca de otros valores reportados recientemente para otros COFs con enlaces imina similares.^{357,421,553} La aplicación de los datos de adsorción de nitrógeno a la ecuación de Dubinin-Radushkevich proporciona un volumen de poro de $0.224 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Figura 124).

⁵⁵² F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(30), 11478–11481.

⁵⁵³ a) S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine, R. Banerjee. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19524–19527. b) P. Pachfule, M. K. Panda, S. Kandambeth, S. M. Shivaprasad, D. D. Diaz, R. Banerjee. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 7944–7952. c) P. Pandey, A. P. Katsoulidis, I. Eryazici, Y. Y. Wu, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4974–4979.

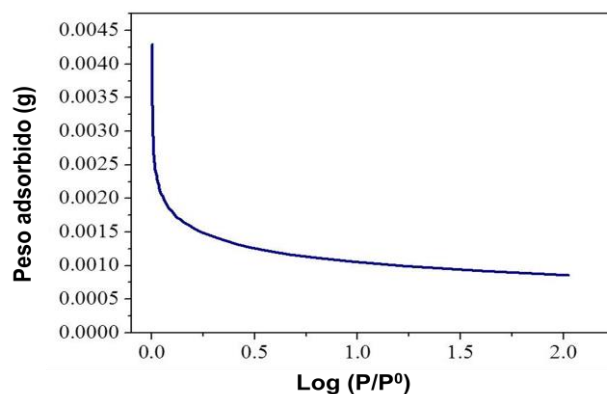


Figura 124. Cálculos del volumen de poro después del ajuste de la rama de adsorción de N₂ en la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

También fueron realizados estudios de adsorción de CO₂ de **RT-COF-1** mediante las correspondientes isothermas a 195, 273, y 298 K que verifican su porosidad frente a este gas, con un área superficial específica BET calculada a partir de la adsorción de CO₂ ($P/P^0 = 0.05$ a 0.3) de $369 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 125).

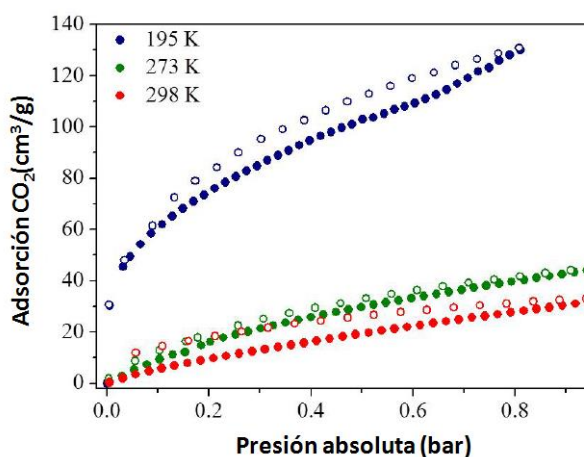


Figura 125. Isothermas adsorción de CO₂ para **RT-COF-1** registradas a 195, 273 y 298 K.

La fuerza de las interacciones entre **RT-COF-1** y el CO₂ fue evaluada mediante el uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron,⁴¹³ encontrándose que el calor isostérico de adsorción (Q_{st}) es 16.4 kJ mol^{-1} a carga nula, mientras que para cargas elevadas se encuentra entre 15.1 y 18.1 kJ mol^{-1} (Figura 126). Este valor constante sugiere que las interacciones entre CO₂ y **RT-COF-1** son fuertes, ya sea a carga nula como a altas cargas, debido a la presencia de los grupos de imina que actúan como bases de Lewis.

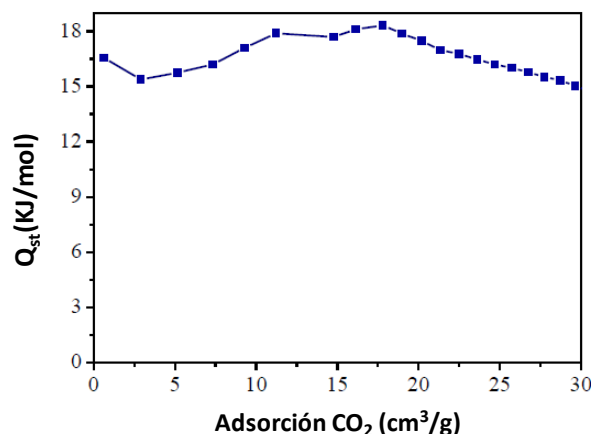


Figura 126. Calor isostérico de adsorción calculado empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron ajustada a las ramas de adsorción de CO₂ registradas a 273 y 298 K.

II.4.9 Métodos de procesamiento de RT-COF-1.

La preparación de películas delgadas de COFs sobre diferentes sustratos, sintetizadas a temperatura y atmósfera ambiente evitando tanto el uso de recipientes sellados como la dificultad en el control de los diferentes parámetros de síntesis, es de amplio interés científico y de significativa importancia tecnológica,^{379,533,554} especialmente para el uso potencial en dispositivos (opto)electrónicos. En este sentido, son muy importantes la escalabilidad, el rendimiento y el control sobre el espesor de la película, la morfología y la cristalinidad, sin embargo, estos retos aún permanecen.

Hasta la fecha, la mayor parte de los COFs 2D han sido sintetizados a través de reacciones solvotermales^{334,365,379} o ionotermales⁵⁵⁵ y síntesis de microondas.^{556,557} Estos métodos proporcionan sólidos en polvo insolubles, que no pueden ser interconectados de forma fiable a electrodos o incorporados en dispositivos reales. También han sido descritos procedimientos de obtención de películas delgadas empleando sustratos como plantillas 2D basados en disoluciones de los reactivos precursores^{550,554,558} o métodos de sonicación³⁸⁸⁻³⁹⁰ que dan lugar a monocapas insolubles, pero adolecen de los mismos inconvenientes. Una variación de la primera metodología es la síntesis de películas delgadas de COFs asistida por vapor, empleando sustratos como plantillas 2D. En la

⁵⁵⁴ J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel. *Science*, **2011**, 332, 228-231.

⁵⁵⁵ T. Wu, J. Zhang, C. Zhou, L. Wang, X. Bu, P. Feng. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6111-6113.

⁵⁵⁶ L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A. I. Cooper. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2010**, 132, 132-136.

⁵⁵⁷ D. Hao, J. Zhang, H. Lu, W. Leng, R. Ge, X. Dai, Y. Gao. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1462-1464.

⁵⁵⁸ N. A. A. Zwaneveld, R. M. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(21), 6678-6679.

mayoría de los ejemplos descritos en la bibliografía^{395,559-561} se observan los mismos inconvenientes, sin embargo, recientemente ha sido posible la preparación de películas de un COF previamente descrito bajo condiciones suaves y en atmósfera ambiente, con un buen control sobre el espesor, la morfología y la cristalinidad de la película, presentando además la ventaja de ser posible el escalado del procedimiento.⁵⁶²

Todo esto demuestra que los COFs insolubles pueden llegar a ser procesables en superficies para varios propósitos, al igual que otros como los compuestos jaula porosos solubles.⁵⁶³

Para **RT-COF-1**, las suaves condiciones de reacción necesarias para su preparación permitieron superar las limitaciones típicas que impiden a los materiales basados en COFs ser depositados en superficies de una manera controlada. El enfoque se basó en confinar la síntesis a temperatura ambiente de **RT-COF-1** en pequeños volúmenes que contienen los precursores del material y que fueron pre modelados sobre las superficies empleando dos técnicas diferentes, las cuales se discuten a continuación.

II.4.9.1 Lithographically Controlled Wetting (LCW) de RT-COF-1.

En primer lugar, se crearon patrones de líneas paralelas de **RT-COF-1** sobre sustratos de SiO₂ mediante el uso de Lithographically Controlled Wetting (LCW). La LCW es un proceso de modelado en húmedo sencillo, rápido y sostenible que aprovecha la auto organización de materiales solubles debajo de las protuberancias de un sello blando.^{520,522} Los patrones fueron creados al poner en contacto el sello de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), que posee microcanales de 1 µm de ancho, con una fina película líquida de una disolución de **TAPB (249)** y **BTCA (252)** en *m*-cresol depositada sobre la superficie de SiO₂. A continuación, debido a la aparición de fuerzas capilares se formaron meniscos bajo las protuberancias del sello, momento en el cual se vertió ácido acético en los extremos abiertos de los microcanales, produciéndose el confinamiento de la síntesis de **RT-COF-1** en estos canales.

⁵⁵⁹ J. F. Dienstmaier, A. M. Gigler, A. J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichlmaier, W. M. Heckl, M. Lackinger. *ACS Nano*, **2011**, 5(12), 9737-9745.

⁵⁶⁰ J. F. Dienstmaier, D. D. Medina, M. Dogru, P. Knochel, T. Bein, W. M. Heckl, M. Lackinger. *ACS Nano*, **2012**, 6(8), 7234-7242.

⁵⁶¹ Y. Jiang, W. Huang, J. Wang, Q. Wu, H. Wang, L. Pan, X. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 8201-8204.

⁵⁶² D. D. Medina, J. M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J. T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(3), 1016-1019.

⁵⁶³ a) M. J. Bojdys, T. Hasell, N. Severin, K. E. Jelfs, J. P. Rabe, A. I. Cooper. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11948-11950. b) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6049-6052. c) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8398-8400.

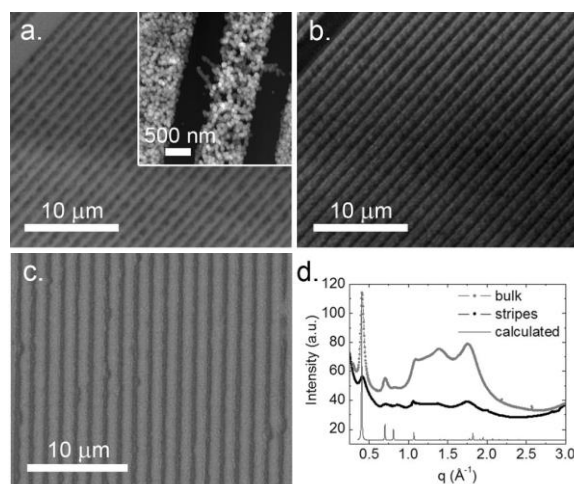


Figura 127. a) Imagen óptica de campo brillante de las líneas de 1 μm de ancho de **RT-COF-1** obtenidas mediante LCW. El recuadro muestra una imagen de AFM representativa que muestra la formación de las características láminas de **RT-COF-1**. La escala Z es 0-50 nm. b) Imagen POM correspondiente. c) Imagen de FE-SEM representativa de las líneas de 500 nm de ancho de **RT-COF-1** obtenidas mediante LCW. d) Integración radial de la imagen GIXRD-2D registrada para las rayas de 1 μm de ancho de **RT-COF-1** (línea central) en comparación con la obtenida en la síntesis de **RT-COF-1** en volumen (línea superior) y la proveniente de la estructura teórica (línea inferior).

Las Figuras 127a y b muestran los patrones de líneas paralelas de 1 μm de ancho de **RT-COF-1** resultantes que permanecen después de retirar el sello. También fue posible reducir la anchura de las líneas mediante el uso de un sello de PDMS con canales más estrechos (ancho = 500 nm), dando como resultado líneas más finas de **RT-COF-1** de 500 nm (Figura 127c).

Las líneas estampadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD), microscopía óptica de polarización (POM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) (Figura 127a-d).

Es importante destacar que el experimento de GIXRD realizado en las líneas de **RT-COF-1** de 1 μm de ancho mostró un espectro que coincide con el proveniente de la estructura teórica y de la síntesis en volumen (Figura 127d). Esta evidencia confirma que **RT-COF-1** mantiene su estructura cristalina una vez sintetizada y estructurado sobre las superficies.

La cristalinidad de las líneas también fue corroborada por las imágenes de microscopía POM, mostrando una ligera birrefringencia (Figura 127b). En ellas, las líneas se muestran de color homogéneo que indica que su espesor medio es casi constante en toda la línea y, por tanto, que la síntesis confinada por LCW ha inducido un orden coherente a lo largo de la dirección de las líneas.

Por último, las imágenes de AFM de las líneas mostraron que están formadas por las características laminas de **RT-COF-1**, cuyo tamaño oscila entre 25 y 100 nm (recuadro de la Figura 127a). Además, es importante señalar que patrones de líneas paralelas fabricados permanecieron estables durante algunos meses después de su preparación, así como después de su tratamiento con soluciones de agua y alcohol.

II.4.9.2 Ink-jet printing de RT-COF-1.

Con el fin de ampliar la diversidad de superficies, así como para demostrar la escalabilidad del procesado, también fue explorada la técnica de "*Ink-jet printing*", una tecnología de procesado de bajo costo que permite el escalado y la organización de materiales en una variedad de superficies, incluyendo sustratos rígidos y flexibles.⁵⁶⁴

En consecuencia, fueron creados grandes conjuntos de puntos de **RT-COF-1** sobre superficies rígidas de SiO₂ (Figura 128a) y sobre papel de acetato flexible (Figura 128 b-d). Para ello, fue depositada una tinta consistente en una disolución estequiométrica de **TAPB (249)** y **BTCA (252)** en DMSO, utilizando una impresora de chorro de tinta comercial Dimatrix Fuji. En ambos tipos de superficies, todos los patrones impresos mostraron una significativa uniformidad y resolución (tamaño de punto controlado de 50 a 70 μm), lo que confirma la fiabilidad y la eficiencia de la impresión sobre superficies de 1 cm².

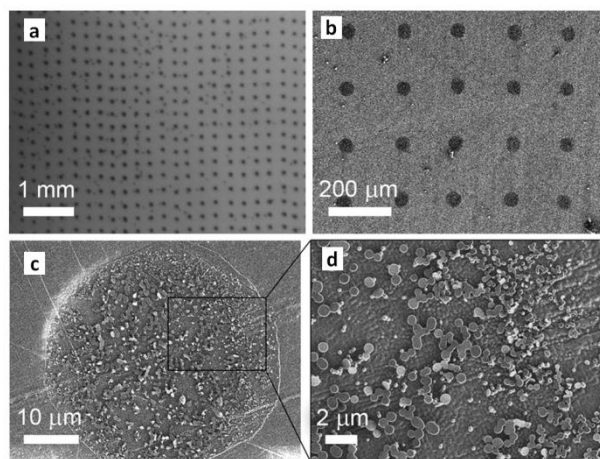


Figura 128. a) Imagen óptica representativa de una matriz de puntos de 70 μm de diámetro de **RT-COF-1** en SiO₂ generada por una impresora de "*Ink-jet printing*". b) Imagen FE-SEM representativa de una matriz de puntos de 40 μm de diámetro de **RT-COF-1** sobre papel de acetato flexible, generada por una impresora de "*Ink-jet printing*". c, d) Imágenes FE-SEM ampliadas de uno de estos puntos, que muestran de nuevo la formación de las características láminas de **RT-COF-1**.

⁵⁶⁴ V. Subramanian. "*Inkjet-Based Micromanufacturing*" (Eds.: J. P. Korvink, P. J. Smith, D.-Y. Shin), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**, 313-329.

Las estructuras impresas en papel de acetato y SiO_2 fueron caracterizadas mediante microscopía óptica (Figura 128a), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) (Figura 128 b-d) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) (Figura 129), mostrando en todos los casos la formación de las características láminas de **RT-COF-1**.

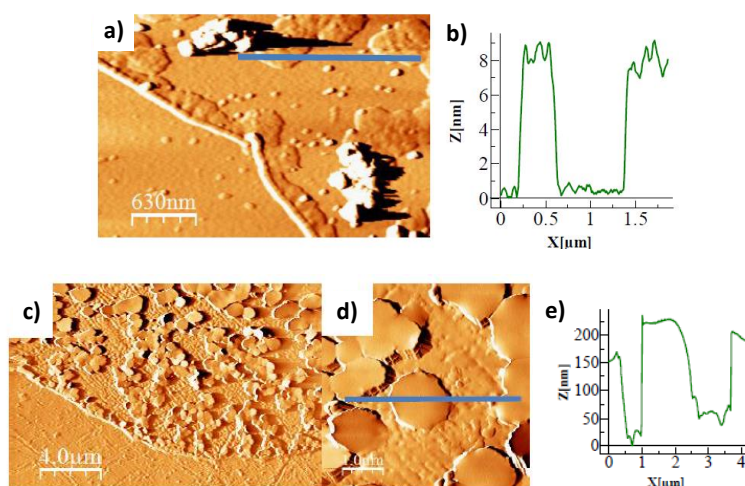


Figura 129. Imagen de AFM (a) y perfil de altura típico (b) de algunas láminas de **RT-COF-1** obtenidas mediante "*Ink-jet printing*" sobre SiO_2 , que muestra la formación de nanoestructuras organizados con una altura controlada de aproximadamente 7-8 nm. Imagen grande de AFM (c) y zona ampliada (d) con el perfil de altura (e) de algunas láminas de **RT-COF-1** obtenidas mediante "*Ink-jet printing*" sobre papel de acetato, que muestra la formación de nanoestructuras bien organizadas con una altura controlada de aproximadamente 150-200 nm y dimensiones laterales más de 1 μm .

II.5 Parte experimental

APÉNDICES

II.5.1 Apéndice E: Materiales e Instrumentación utilizada.

El microanálisis elemental, el análisis termogravimétrico, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{13}C CP-MAS en estado sólido y la microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizados en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid, España. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron tomadas en el Servei de Microscòpia de la Universidad Autònoma de Barcelona (UAB), España. La espectroscopia FT-IR de reflectancia atenuada (ATR) fue realizada por el grupo de Química de Coordinación de Compuestos con enlace Metal-Metal del Dr. Reyes Jiménez Aparicio, en el Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, España. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C en disolución fue registrada en el Centro de Ayuda a la Investigación C.A.I. RMN, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, España. Las imágenes GIXRD-2D fueron registradas en la línea de luz ELETTRA-XRD1 de la instalación de sincrotrón de Trieste (Italia). Los estudios de adsorción de gases fueron realizados por el grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del Dr. Daniel MasPOCH Comamala, en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2) del campus de la Universidad Autònoma de Barcelona (UAB), España. Los estudios de "*Lithographically Controlled Wetting*" (LCW) se llevaron a cabo en el grupo del Dr. Massimiliano Cavallini en el Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (CNR-ISMN), Bologna (Italia). Finalmente, la técnica de "*Ink-jet printing*" fue realizada en el laboratorio del Prof. Andrew Houlton, School of Chemistry, Newcastle University, Reino Unido (UK).

E.1 Reactivos y disolventes.

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de las casas comerciales Aldrich Chemical Co., Alfa Aesar o Acros y empleados sin purificación adicional. Los disolventes fueron secados mediante los procedimientos habituales antes de su uso, y por lo general, utilizados en atmósfera de gas inerte.

E.2 Productos intermedios y monómeros.

La cromatografía en columna fue realizada empleando gel de sílice Scharlau 60, 0.04-0.06 mm (malla 230-400 ASTM). Para la cromatografía en capa fina fueron empleadas placas de TLC flexibles de gel de sílice Merck F-254.

E.3 Resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C en disolución de los productos intermedios y monómeros fueron medidos en un equipo Bruker DPX 300. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en partes por millón (ppm) y han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos de los disolventes deuterados son: CDCl_3 a 7.26 y 77.16 ppm; DMSO-d_6 a 2.50 y 39.52 ppm (para ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente, en cada uno).²⁷⁴ Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), sa (singlete ancho), d (doblete), t (triplete), q (cuadruplete) y m (multiplete). Los fragmentos fenilo y benceno se nombran como *Ph* y *Benz*, respectivamente, en la asignación espectral.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{13}C en estado sólido del COF fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV-400 WB equipado con triple canal (BL4 X/Y/ ^1H) y una sonda Bruker de giro de ángulo mágico (MAS, en inglés, "*magic angle spinning*") con rotores de zirconio de 4 mm (diámetro externo). El ángulo mágico se ajustó mediante la maximización del número y las amplitudes de las señales de los ecos de rotación observados en la señal de FID ^{79}Br MAS en KBr. Los espectros fueron realizados en modo polarización cruzada (CP, en inglés "*cross polarization*") con MAS (CP-MAS), con una frecuencia de 100.61 MHz. La anchura de los pulsos de noventa grados para ^1H fueron ambas de 3.1 μs , con un tiempo de contacto CP de 3.5 ms. Se aplicaron dos pulsos de modulación de fase de alta potencia (TPPM, en inglés, "*two pulse phase modulation*") para el desacoplamiento ^1H durante la adquisición de datos, con una frecuencia de 80 kHz, así como una velocidad de giro MAS de 10 kHz y un tiempo de relajación entre scans de 4s. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) y calibrados usando la señal del carbono metileno del adamantano asignado a 29.5 ppm como referencia secundaria.

E.4 Análisis elemental (EA).

El análisis elemental del COF se ha realizado en un microanalizador LECO CHNS-932, determinándose el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. En todos los casos se registraron tres medidas del mismo sólido que proporcionaban una media aritmética del contenido de cada elemento presente.

E.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un analizador TGA Thermobalance TGA Q-500 bajo atmósfera de nitrógeno, empleando un portamuestras de platino y un programa de calentamiento desde 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

E.6 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los espectros FT-IR de reflectancia atenuada (ATR) de los materiales de partida y del COF sintetizado se registraron en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 con un accesorio universal para ATR en el rango espectral de 4000-650 cm^{-1} . Las señales fueron dadas en número de ondas (cm^{-1}) y se describen como: muy fuerte (mf), fuerte (f), media (m), hombro en otra banda (h), débil (d), muy débil (md) y banda ancha (a).

E.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las imágenes del producto fueron obtenidas en un microscopio FEI Tecnai G2 F20 equipado con una microsonda con voltaje de aceleración de 200 kV.

E.8 Microscopía electrónica de barido (SEM).

La morfología y microestructura del producto obtenido se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JM-6400, equipado con una microsonda electrónica de 40 kV. Los sustratos utilizados para SEM eran discos de cobre y las muestras fueron metalizadas con oro en un "sputter" Quórum Q150T-S.

E.9 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Las imágenes de AFM fueron adquiridas en modo dinámico, operando a temperatura ambiente en presencia de aire y empleando un sistema Nanotec Electrónica S. L. con cantilevers comerciales Olympus de Si/N y Ti/Pt, con constantes de fuerza nominal de 0.75 N/m y 2 N/m, respectivamente. Las imágenes fueron procesadas utilizando el software gratuito WSxM,²⁸⁶ descargado desde www.nanotec.es. Las superficies utilizadas para los experimentos de AFM fueron SiO_2 (300 nm de espesor) / Si de IMS Company. El procedimiento de sonicación fue llevado a cabo en un baño de ultrasonidos Elma modelo Elmasonic S. Las muestras para AFM fueron preparadas empleando una ultracentrífuga MPW-350R.

E.10 Difracción de RX.

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras de **RT-COF-1** en SiO_2 fueron realizadas utilizando un difractómetro SmartLab-Rigaku equipado con un ánodo giratorio ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$), un espejo parabólico para colimar el haz incidente y una serie de rendijas variables (emplazadas antes y después de la muestra).

Las imágenes GIXRD-2D fueron registradas utilizando un haz monocromático con una longitud de onda de 1 Å. El ángulo de incidencia del haz de rayos X, α_i , fue elegido cercano al ángulo crítico para la reflexión total de la película orgánica (es decir, 0.12°). Los patrones de difracción fueron registrados utilizando una cámara 2D (detector Pilatus) colocada perpendicularmente a la dirección del haz incidente.

E.11 Estudios de adsorción de gases.

Las isothermas de adsorción de N_2 (77 K) y CO_2 (195, 273 y 298 K) fueron registradas en un equipo AutosorbIQ.

E.12 Lithographically Controlled Wetting (LCW).

La impresión de los patrones fue llevada a cabo empleando un sello viscoelástico de PDMS (polidimetilsiloxano) cuyo motivo se compone de líneas paralelas que sobresalen, con 220 nm de espesor, 500 nm de ancho y 1.5 μm de paso (distancia entre líneas).

E13 Ink-jet printing.

Los patrones fueron impresos empleando una impresora Fujifilm Dimatrix (DMP-2831) con tecnología de inyección de tinta piezoeléctrica, que puede crear y definir patrones sobre un área de aproximadamente 200 x 300 mm, así como manejar sustratos de hasta 25 mm de espesor con una altura Z ajustable. La impresora ofrece una variedad de patrones usando el programa editor de patrones. Este sistema facilita la impresión de estructuras y muestras mediante la verificación del proceso y la creación de prototipos. Cada cartucho, de un solo uso, tiene una capacidad de 1.5 mL y 16 toberas linealmente espaciadas a 254 micras, sin embargo, sólo fue utilizada una boquilla para la impresión de los patrones.

E.14 Puntos de fusión.

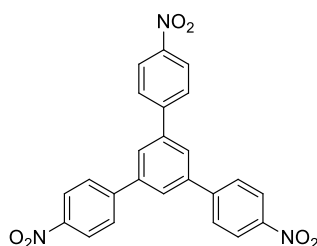
Los puntos de fusión fueron medidos en capilar con un aparato de fusión electrotérmica Gallenkamp y no fueron corregidos.

II.5.2 Apéndice F: Sección experimental.

II.5.2.1 Síntesis de los monómeros.

II.5.2.1.1 Síntesis de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (249).

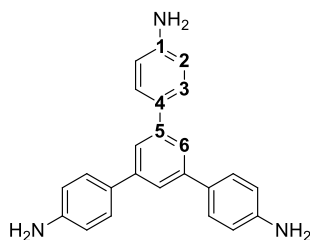
1,3,5-Tris-(4-nitrofenil)benceno (248).



En un matraz equipado con Dean-Stark se disolvieron 25 g de 4-nitroacetofenona (**247**) (151.4 mmol) en 100 mL de tolueno y se añadieron 0.5 mL (5.7 mmol) de ácido trifluorometanosulfónico. La mezcla se calentó a reflujo durante 72 horas con agitación constante. A continuación, fue enfriada en un baño de hielo y filtrada, proporcionando un sólido negro, el cual fue extraído en caliente en un Soxhlet con *N,N*-dimetilformamida (DMF), proporcionando un sólido de color amarillo pálido que fue secado a vacío, dando lugar a 16.7 g de 1,3,5-tris-(4-nitrofenil)benceno (75 %). Este producto fue empleado en la siguiente etapa sin posterior purificación.

^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 8.25 (d, J = 8.3 Hz, 6H, Ph), 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 6H, Ph), 7.61 (s, 3H, Benz).

1,3,5-Tris-(4-aminofenil)benceno (TAPB) (249).⁵²⁸



Sobre una suspensión de 1,3,5-tris-(4-nitrofenil)benceno (**248**) (3 g, 6.8 mmol) en 120 mL de etanol se añadió Pd(C) 10 % (0.7 g, 0.66 mmol). A continuación, la mezcla se calentó a reflujo y se añadió hidracina monohidratada 60 % (25 mL, 482 mmol) gota a gota sobre la suspensión. Tras someter la mezcla a reflujo durante 10 h, el catalizador fue eliminado por filtración a través de Celita y la disolución fue enfriada a temperatura

ambiente, proporcionando un precipitado blanco cristalino, el cual se purificó mediante recristalización en etanol, proporcionando 1.96 g (82 %) de producto como un sólido blanco en cristales que fue filtrado y lavado con etanol frío.

^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 7.48 (s, 3H, *Benz*), 7.47 (d, J = 8.47 Hz, 6H, *Ph*), 6.67 (d, J = 8.47 Hz, 6H, *Ph*), 5.19 (sa, 6H, $-\text{NH}_2$).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ = 148.30 (C_{NH_2}), 141.54 ($\text{C}_{\text{Benz}}-\text{C}_{\text{Ph}}$), 128.02 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Benz}}$), 127.39 (C_{Ph}), 120.34 (C_{Benz}), 114.14 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{NH}_2}$).

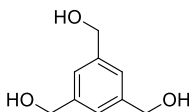
^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS, 100 MHz): δ = 146.8 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\alpha\text{-amino}$, **1**), 143.8 (tolueno), 142.0 (C_{Benz} , $\alpha\text{-Ph}$, para-amino, **5**), 132.9 (tolueno), 130.5, 129.1 (C_{Ph} , $\alpha\text{-Benz}$, $\delta\text{-amino}$, **4**), 127.6 (CH_{Ph} , $\beta\text{-Benz}$, $\gamma\text{-amino}$, **3**), 124.5 (CH_{Benz} , $\beta\text{-Ph}$, **6**), 116.4 (C_{Ph} , $\gamma\text{-Benz}$, $\beta\text{-amino}$, **2**).

FTIR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3434, 3355, 3209, 3055, 3029, 1898, 1779, 1752, 1619, 1606, 1513, 1448, 1407, 1358, 1279, 1241, 1176, 1125, 1065, 963, 891, 871, 823, 731, 706.

P.f. (etanol) = 262 – 264 °C. (Literatura: 262 °C).⁵⁶⁵

II.5.2.1.2 Síntesis de 1,3,5-Bencenotricarbaldehído (252).

1,3,5-Tris(hidroximetil)benceno (251).



Bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 1,3,5-bencenotricarboxilato de trimetilo (**250**) (1.37 g, 5.42 mmol) en 30 mL de tetrahydrofurano anhidro, se calentó a reflujo y se añadió LiAlH_4 (0.93 g, 24.4 mmol) en pequeñas porciones a lo largo de 1 hora. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 4 horas, se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 6 mL de una disolución de H_2SO_4 3.5 M y 15 mL de metanol. A continuación, el exceso de ácido se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido amónico hasta PH neutro, precipitando un sólido blanco que se filtró y lavó con abundante metanol. El filtrado se concentró a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso que se fue enfriado en el congelador hasta su solidificación. La extracción Soxhlet en caliente con acetato de etilo durante 3 días proporcionó un sólido blanco después de la evaporación del disolvente a presión reducida. Finalmente, el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano/metanol 95:5), obteniéndose el producto como un sólido blanco (679 mg, 75 %).

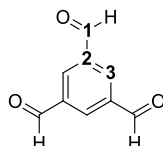
⁵⁶⁵ a) G. Li, B. Zhang, J. Yan, Z. Wang. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 18881-18888. b) G. Li, Z. Wang. *Macromolecules*, **2013**, 46, 3058-3066.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.13 (s, 3H, *Benz*), 5.11 (t, J = 5.6 Hz, 3H, -OH), 4.48 (d, J = 5.6 Hz, 6H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 142.04 (C_{Benz}), 122.93 (CH_{Benz}), 63.01 ($-\text{CH}_2-$).

P.f. (diclorometano/metanol) = 74.2 – 76.0 °C. (Literatura: 74-76 °C).⁵⁶⁶

1,3,5-Bencenotricarbaldehído (BCTA) (**252**).⁵²⁹



Este producto fue sintetizado siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía⁵²⁹ con pequeñas modificaciones. Sobre una suspensión de 1,3,5-tris(hidroximetil)benceno (**251**) (639 mg, 3.80 mmol) en 43 mL de diclorometano se añadió clorocromato de piridinio (**PCC**, 2.46 g, 11.4 mmol) y se agitó durante 24 horas. A continuación, las sales de cromo precipitadas se separaron por filtración y se lavaron con abundante diclorometano. El filtrado fue lavado con disolución acuosa de HCl 1M, disolución acuosa de bicarbonato sódico 1M y agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró a vacío para proporcionar un sólido marrón claro. Finalmente, el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, diclorometano), proporcionando el producto como un sólido blanco (279 mg, 45 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 10.20 (s, 3H, -CHO), 8.63 (s, 3H, *Benz*).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 189.94 (-CHO), 137.98 ($\text{C}_{\text{Benz}}-\text{CHO}$), 134.89 (C_{Benz}).

^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS, 100 MHz): δ = 194.4 (-CHO, **1**), 137.5 ($\text{C}_{\text{Benz}}-\alpha$ -carbonilo, **2**), 137.1 ($\text{CH}_{\text{Benz}}-\beta$ -carbonilo, **3**).

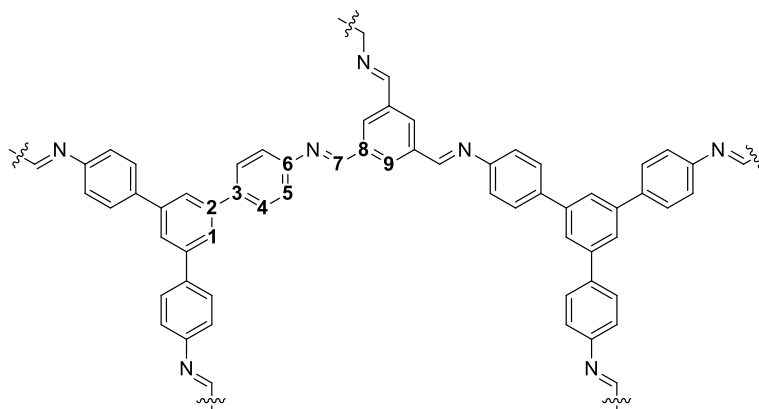
FTIR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3374, 3062, 3041, 2872, 2854, 2782, 2744, 2706, 1879, 1834, 1689, 1593, 1455, 1376, 1268, 1135, 1018, 963, 889, 738.

P.f. (diclorometano) = 158.3 – 159.8 °C. (Literatura: 155 – 159 °C).⁵⁶⁷

⁵⁶⁶ M. Kathiresan, L. Walder, F. Ye, H. Reuter. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 2188-2192.

⁵⁶⁷ D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, P. J. Pellechia. *Organometallics*, **2006**, 25(3), 743-755.

II.5.2.2 Síntesis de RT-COF-1.



El siguiente procedimiento general se llevó a cabo utilizando *m*-cresol o DMSO como disolventes. Se disolvieron 100 mg (0.285 mmol) de 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (**TAPB**, **249**) en 5 mL del disolvente correspondiente. Por otro lado, se disolvieron 46.1 mg (0.285 mmol) de 1,3,5-benzenotricarboxaldehído (**BTCA**, **252**) en otros 5 mL del mismo disolvente. Posteriormente, ambas disoluciones fueron mezcladas a temperatura ambiente y, a continuación, se añadió 1 mL de ácido acético 99.8 % mientras que la mezcla era agitada a mano. Se observó, casi inmediatamente después de la adición del ácido acético, la formación de un gel de color amarillo. El gel fue lavado varias veces con metanol y tetrahidrofurano. Finalmente, se secó en atmósfera abierta durante 2 días y a vacío (50 mbar) a 150 °C durante una noche, proporcionando 126 mg (96 %) de **RT-COF-1** como un sólido amarillo (ambos disolventes dieron lugar al mismo rendimiento).

^{13}C -RMN en estado sólido (CP-MAS, 100 MHz): δ = 156.7 (carbono imina, α -imina, α -aromático, **7**), 147.8 (carbono aromático, α -imina, **6**), 137.5 (carbono aromático, ϵ -imina, α -vinilo, β -vinilo, **2**, **8**, **9**), 127.9 (carbono aromático, δ -imina, γ -imina, **3**, **4**), 121.5 (carbono aromático, ζ -imina, **1**), 115.3 (carbono aromático, β -alifático, β -imina, **5**).

FTIR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3027 (d), 2965 (md), 2919 (md), 2868 (d), 1900 (d), 1793 (d), 1773 (d), 1698 (f), 1621 (f, a), 1594 (mf), 1500 (mf), 1443(f), 1390 (m), 1351 (m), 1279 (m), 1249 (m), 1180 (m), 1135 (f, a), 1012 (m), 968 (m), 881 (d), 823 (mf, a), 733 (m), 682 (m).

Anal. calcd. para $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{2.5}$: Teórico: C, 78.47%; H, 5.29%; N, 8.32%. Encontrado en la síntesis en *m*-cresol: C, 78.59%; H, 4.91%; N, 8.57%; Encontrado en la síntesis en DMSO: C, 77.40%; H, 4.78%; N, 8.39%.

II.5.2.3 Preparación de muestras de RT-COF-1.

II.5.2.3.1 Preparación de las superficies para AFM y DRX.

Con el fin de obtener resultados reproducibles, fueron empleados sustratos muy planos con funcionalidades químicas controladas con precisión, recién preparados justo antes de la deposición química. Las superficies de SiO₂ fueron sonicadas en acetona y en 2-propanol durante 15 min con cada disolvente (Elma, 680 W, 40 kHz), y posteriormente secadas bajo una corriente de argón.

II.5.2.3.2 Preparación de muestras de RT-COF-1 para AFM.

Las muestras fueron preparadas dispersando primero 0.26 mg de **RT-COF-1** en 5 mL de MeOH y, a continuación, sonicando la suspensión resultante con un baño de ultrasonidos (Elma, 37 kHz, 380 W) durante 15 minutos. Después, la suspensión fue ultra-centrifugada a 9000 r.p.m durante 10 minutos. La solución resultante se diluyó con metanol a una concentración cercana a 10⁻⁴ mg/mL. Las disoluciones diluidas fueron adsorbidas sobre sustratos de SiO₂ por deposición mediante "*drop-casting*" durante 10 minutos a 20 °C, y finalmente fueron secadas bajo una corriente de argón.

II.5.2.3.3 Preparación de muestras de RT-COF-1 en SiO₂ para DRX.

Se prepararon disoluciones de 1,3,5-bencenotricarbaldehído (**BCTA**) (**252**) (9.22 mg/mL) y 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**TAPB**) (**249**) (20 mg/mL) en *m*-cresol o DMSO, añadiendo ácido acético 99.9 % (200 µL/mL) a la última disolución. A continuación, fueron depositados 10 µL de la disolución de **BCTA** sobre una superficie limpia de SiO₂, y seguidamente 10 µL de la disolución de **TPAB**, esperando 5 minutos hasta la formación de la película de gel. Finalmente, las superficies fueron lavadas sumergiéndolas varias veces en metanol y secadas al aire.

II.5.2.3.4 Preparación de muestras de RT-COF-1 para TEM.

Se preparó una dispersión de 0.26 mg del **COF-1** en 5 mL de metanol, la cual fue sonicada durante 15 minutos a 380 W y después centrifugada a 9000 r.p.m. durante 10 minutos. Finalmente, la suspensión fue depositada sobre una rejilla de TEM de cobre.

II.5.2.3.5 Preparación de muestras de RT-COF-1 para SEM.

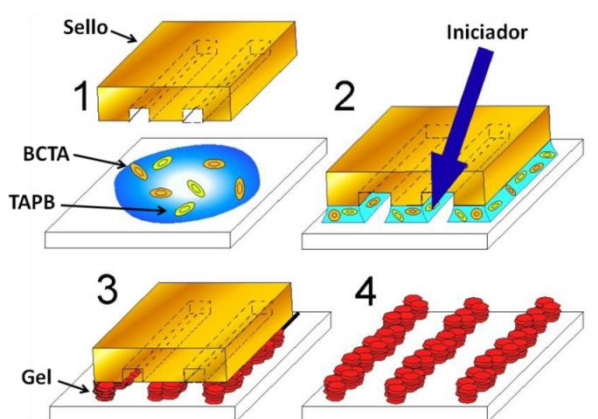
El material sólido fue depositado directamente sobre discos de cobre y, a continuación, metalizado con oro.

II.5.2.4 Estudios de adsorción de gases.

El sólido **RT-COF-1** fue activado por calentamiento a 150 °C a vacío durante 12 horas antes de la medida de las isothermas de adsorción de N₂ (77 K) y CO₂ (195, 273 y 298 K). El cálculo del volumen de poro y el calor isostérico de adsorción (Q_{ST}) fueron realizados empleando la ecuación de Dubinin-Raduschkevich y la ecuación de Clausius-Clapeyron,⁴¹³ respectivamente.

II.5.2.5 Procesado de RT-COF-1.

II.5.2.5.1 Lithographically Controlled Wetting (LCW).



Esquema 74. Esquema del proceso LCW con formación del gel en microcanales.

Los patrones de líneas paralelas fueron creados al poner en contacto el sello viscoelástico de PDMS con una fina película líquida de una disolución de 20 μ L de 1,3,5-bencenotricarbaldehido (**252**) (0.43 mg/mL) y 1,3,5-tris (4-aminofenil)benceno (**249**) (1 mg/mL) en *m*-cresol depositada sobre una superficie de SiO₂. Debido a la aparición de fuerzas capilares se formaron meniscos bajo las protuberancias del sello. A medida que se evaporó el disolvente, la disolución permaneció pegada sólo a las protuberancias, quedando la región entre ellas libre de disolución. A continuación, 2 μ L de ácido acético fueron vertidos en los extremos abiertos del sello, produciéndose la formación del gel en los microcanales sólo por debajo de las protuberancias en unos pocos segundos, dando lugar a una película delgada estructurada que replica el modelo positivo del sello (Esquema 74).

II.5.2.5.2 Ink-jet printing.

Los patrones de puntos fueron impresos sobre superficies de SiO₂ y papel de acetato, empleando una única boquilla del cartucho a partir de gotas de tinta de 10

picolitros. La composición de la tinta utilizada en estos experimentos consistía en cantidades estequiométricas de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (10 mg, **TAPB**, **249**) y 1,3,5-benzenotricarbaldehído (4.3 mg, **BTCA**, **252**) en 10 mL de DMSO como disolvente. No pudieron ser optimizadas otras tintas basadas en mezclas de **TAPB** y **BTCA** en *m*-cresol para ser empleadas en esta técnica.

II.6 Conclusiones

La reacción entre 1,3,5-bencenotricarbaldehído (**252**) y 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno (**249**) en DMSO o *m*-cresol a temperatura ambiente conduce a la formación directa que presenta una estructura extendida en el plano basada en enlaces imina ordenada en capas. El material obtenido, **RT-COF-1**, ha sido caracterizado estructuralmente mediante las técnicas habituales de espectroscopia FT-IR, microanálisis, resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido (^{13}C -RMN CP-MAS), difracción de Rayos X y los correspondientes cálculos teóricos DFT para apoyar los resultados estructurales experimentales. Bajo dichas condiciones de reacción, el material presenta una pronunciada estabilidad térmica, siendo cristalino con una estructura hexagonal. Así mismo, su caracterización morfológica mediante microscopia SEM, TEM y AFM confirma que el material consiste en agregados uniformes de láminas de estructura bien definida y espesor nanométrico.

Debido a su estructura hexagonal cristalina se produce la formación de canales en su interior, lo cuales le confieren una porosidad permanente a gases como N_2 y CO_2 , con una superficie específica BET de $329 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $369 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente, y un volumen de poro de $0.224 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Finalmente, se ha demostrado que la síntesis a temperatura ambiente de **RT-COF-1** se puede miniaturizar sobre superficies mediante el uso de una técnica litográfica suave (*Lithographically Controlled Wetting* (LCW)) y otra de impresión mediante inyección de tinta (*Ink-jet printing*), que han permitido la fabricación de patrones micro- y submicrométricos de **RT-COF-1** sobre soportes sólidos rígidos y flexibles que permitan un procesamiento del material para futuras aplicaciones.

Además, los resultados preliminares empleando la técnica de "*Ink-jet printing*" han resultado ser muy prometedores respecto a la automatización del proceso, permitiendo un grabado de alta resolución y cubriendo grandes áreas en cuestión de minutos y, por tanto, puede ser atractivo para procesos de fabricación.

Al haberse cumplido todos los objetivos planteados inicialmente, el siguiente paso para futuras investigaciones se basará en la incorporación de nuevos bloques de construcción más complejos con funcionalidades adicionales, como por ejemplo bloques dador-aceptor que permitan obtener una capa activa y ordenada que posteriormente pueda ser incorporada a dispositivos como OFETs o células solares.

Resumen y conclusiones generales

Introducción

El campo de los polímeros conjugados ha experimentado un espectacular desarrollo en los últimos cincuenta años, aunque no fue hasta 1977, cuando Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa llevaron a cabo el dopaje en fase gaseosa de películas de poliacetileno que daba como resultado cambios dramáticos en las propiedades electrónicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales de las mismas. A partir de ese momento, la combinación de las propiedades semiconductoras y la posibilidad de dopaje, junto con las características de los plásticos convencionales como son su facilidad y bajo coste de producción, flexibilidad, baja densidad, procesabilidad y buena estabilidad térmica y química, han atraído la atención de la comunidad científica, la cual ha realizado un gran esfuerzo sintético en el desarrollo de nuevos tipos de polímeros orgánicos conjugados semiconductores.

Todo ello ha posibilitado que los polímeros conjugados encuentren aplicaciones en áreas tan diversas como sensores, transistores, dispositivos electrocrómicos, fotodetectores, así como dispositivos (opto)electrónicos entre otros. Sin embargo, aunque después de varias décadas de investigación se han conseguido grandes avances en el control de sus propiedades ópticas y electrónicas, la fabricación de dispositivos electrónicos competitivos sigue representando un gran reto debido principalmente a la falta de control sobre su estructura y orientación en la nanoescala. El desarrollo de las redes orgánicas covalentes bidimensionales o COFs 2D podría llegar a ser una alternativa viable para afrontar dichos desafíos de la tecnología de polímeros semiconductores.

Objetivos

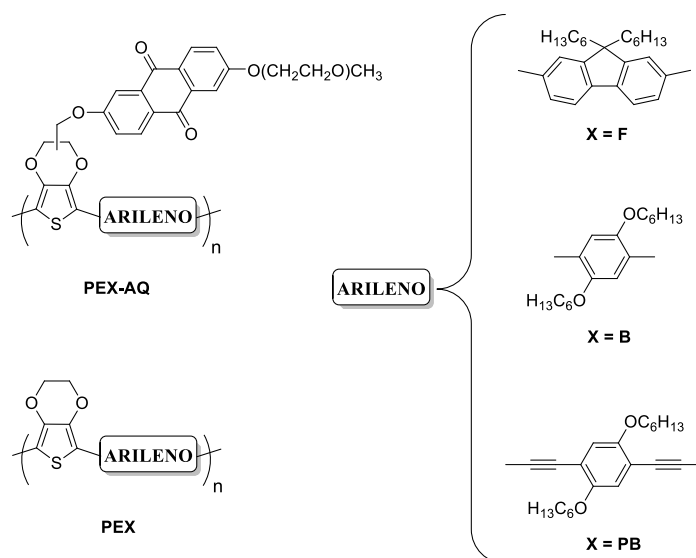
El objetivo de la primera parte de esta Tesis es desarrollar polímeros π conjugados empleando dos aproximaciones diferentes, los polímeros de "cable doble" y los polímeros conjugados D- π -A, que puedan ser incorporados como capa activa en dispositivos como células solares orgánicas y OFETs. Dada la falta de control sobre su estructura y orientación en la nanoescala que normalmente está presente en este tipo de polímeros, en la segunda parte de la Tesis se ha abordado otro importante objetivo como es la realización de una primera aproximación a la síntesis de polímeros conjugados con control sobre su estructura, sintetizando para ello un COF 2D π conjugado basado en bloques de construcción sencillos, que nos permitirá obtener una mayor comprensión de los factores relevantes en el control de la estructura. La consecución de este objetivo permitirá en trabajos futuros añadir funcionalidades adecuadas a los bloques de construcción para poder ser incorporados, entre otros, en dispositivos (opto)electrónicos.

Resultados

Las conclusiones más relevantes del trabajo de investigación descrito a lo largo de esta tesis se detallan a continuación.

Capítulo 1. Apartado 1.

Se ha preparado una nueva serie de copolímeros de tipo "cable doble" solubles basados en **EDOT**, que contienen fenileno (**PEB-AQ**), fluoreno alquilado (**PEF-AQ**) o dietinil-1,4-fenileno (**PEPB-AQ**) en el esqueleto polimérico, con el aceptor de electrones 9,10-antraquinona (**AQ**) en la cadena lateral (**PEX-AQ**), así como sus polímeros de referencia sin unidades aceptoras (**PEX**) (Esquema I). Todos los materiales obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales.



Esquema I

Se compararon las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos **PEX-AQ** con las de sus copolímeros de referencia **PEX** sin antraquinona. Los copolímeros basados en fenileno, **PEB** y **PEB-AQ**, mostraron interesantes propiedades termocrómicas, solvatocrómicas y sonocrómicas que se atribuyen a sus cadenas principales conjugadas flexibles, las cuales tienden a planarizarse frente a estímulos externos (como por ejemplo la temperatura, los disolventes y la irradiación con ultrasonidos), lo que promueve estructuras π más ordenadas (Figura I). Sin embargo, la absorción electrónica y propiedades redox de los copolímeros **PEF-AQ** y **PEPB-AQ** muestran una conexión intramolecular poco significativa en el estado fundamental entre el esqueleto π -conjugado

rico en electrones basado en **EDOT** y las unidades laterales electrodeficientes de antraquinona (**AQ**).

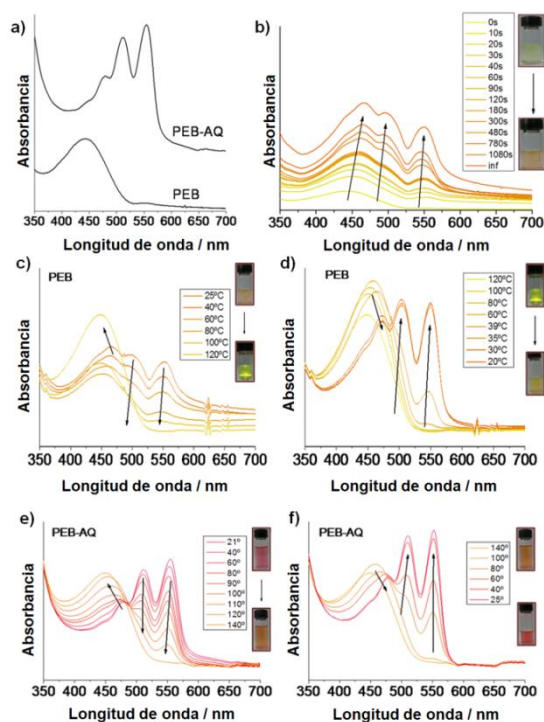


Figura I. (a) Espectros de absorción de **PEB** y **PEB-AQ** en *N,N*-dimetilformamida. (b) Evolución de los espectros de absorción de **PEB** como una función del tiempo tras el tratamiento con ultrasonidos. Dependencia de la temperatura de los espectros de absorción de **PEB** (c, d) y **PEB-AQ** (e, f) en *N,N*-dimetilformamida por calentamiento (c, e) y enfriamiento (d, f).

La desactivación de la fotoluminiscencia observada en los copolímeros con antraquinona ha sido atribuida a una relajación de la excitación a un estado excitado de la unidad de **AQ** que favorece la vía no radiativa.

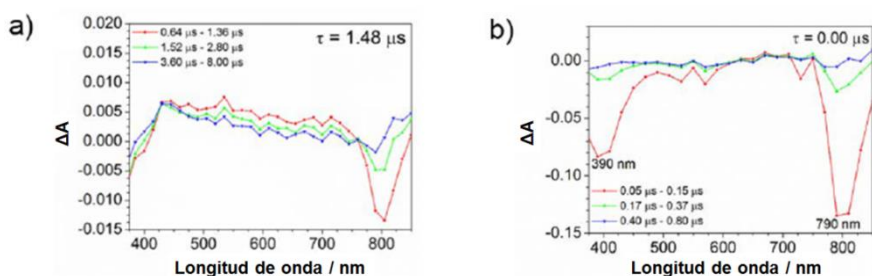
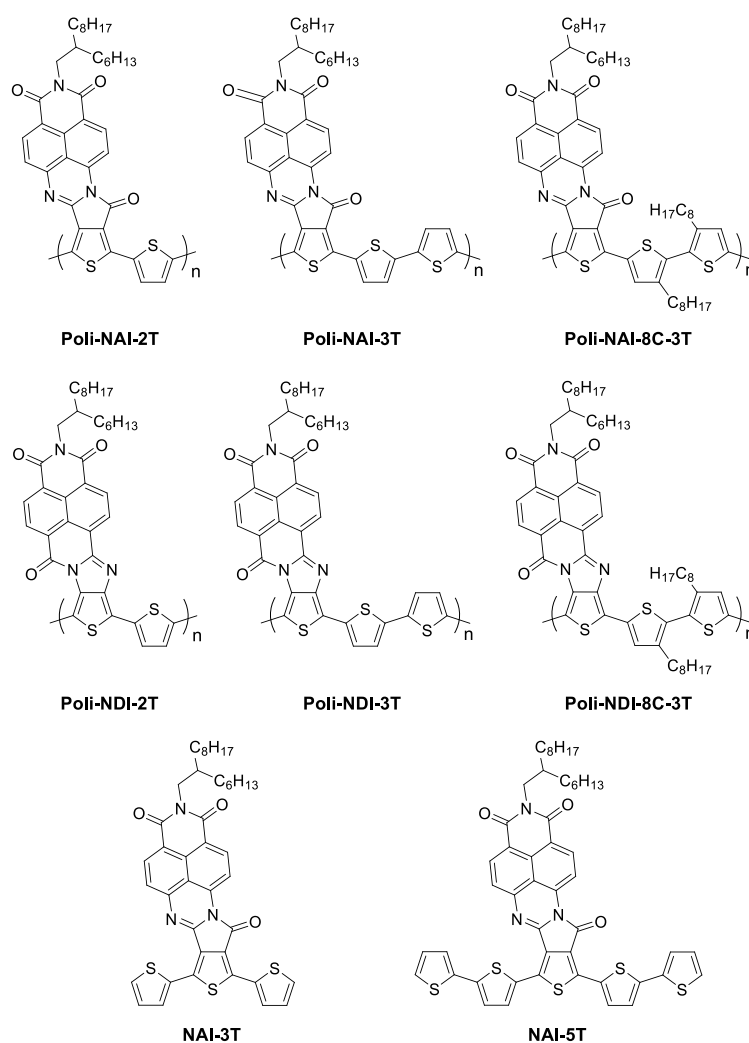


Figura II. Espectros de absorción transitoria triplete-triplete del copolímero **PEB-AQ**: a) en 2-metiltetrahidrofurano a temperatura ambiente y b) en DMF a temperatura ambiente. Tiempos de vida (τ) medidos para el compuesto.

La presencia de estados excitados triplete accesibles en **PEB**, tanto en las formas agregadas como en las no agregadas, es debida a la flexibilidad molecular del esqueleto del copolímero. Sin embargo, tras la inserción de unidades de antraquinona en **PEB-AQ** se produce una reducción del tiempo de vida de las especies triplete, que puede ser atribuido a la formación de estados excitados de transferencia de carga (Figura II).

La adecuada sintonización de las propiedades ópticas y electrónicas de estos polímeros basados en **EDOT** está claramente relacionada con el conveniente control del esqueleto del copolímero y su arquitectura (dador- π -aceptor frente a la configuración de "cable doble"), con un fuerte impacto en su comportamiento supramolecular.

Capítulo 1. Apartado 2.



Esquema II

Se han preparado una nueva serie de polímeros y sistemas moleculares de tipo D- π -A (**Poly NAI-2T**, **Poly NDI-2T**, **Poly NAI-3T**, **Poly NDI-3T**, **NAI-3T** y **NAI-5T**), los cuales han sido caracterizados estructuralmente mediante las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales (Esquema II). Sin embargo, debido a la baja solubilidad de los polímeros **Poly NAI-3T** y **Poly NDI-3T**, no ha sido posible realizar una caracterización completa de estos materiales, por lo que fueron introducidas cadenas *n*-octilo solubilizantes en el esqueleto de politiofeno obteniendo los polímeros **Poly NAI-8C-3T** y **Poly NDI-8C-3T**, que si permitieron una mejor caracterización estructural.

Los cálculos teóricos a nivel DFT mostraron que en la serie **NDI** existe un significativo ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos de tiofeno, debido a la repulsión estérica entre el grupo carbonilo del núcleo de arileno y el átomo de azufre del anillo de tiofeno vecino, lo que perturba significativamente la conjugación π . Sin embargo, las unidades repetitivas de la serie **NAI** muestran un esqueleto plano sin interacciones estéricas significativas, ya que la inversión de las conexiones del espaciador amidina evita la repulsión estérica presente en los derivados de **NDI**. Esta modificación estructural no sólo tiene un impacto en las energías de los orbitales moleculares frontera, sino que también tiene un efecto notable en sus topologías, de manera que en la serie **NAI** tanto el HOMO como el LUMO están deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado, mientras que en la serie **NDI** el HOMO está deslocalizado sobre el esqueleto conjugado y el LUMO sobre la unidad aceptora (Figura III).

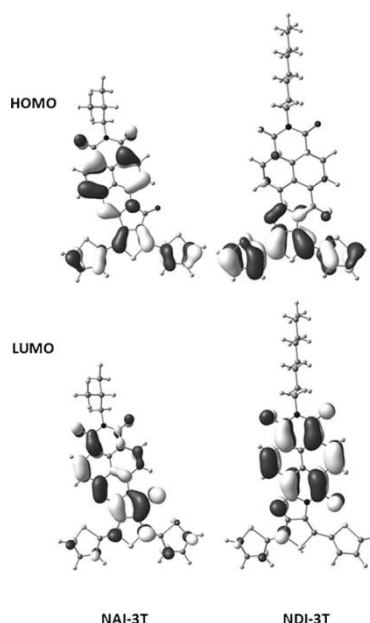


Figura III. Topologías orbitales calculadas mediante DFT para los semiconductores moleculares indicados (B3LYP/6-31G**): Arriba) HOMO; Abajo) LUMO.

Estos cambios estructurales también influyen en sus propiedades ópticas y electroquímicas. En los espectros de absorción UV-vis de ambas familias se observa un desplazamiento batocrómico al aumentar la longitud de conjugación. No obstante, en los derivados de **NDI** se observa una excitación debida a una transferencia de carga intramolecular (TCI), que no muestran los derivados de **NAI** ya que en estos últimos tanto el HOMO como el LUMO están deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado. Los espectros FT-Raman también indicaban una mayor conjugación π extendida de los derivados de **NAI** en comparación con los derivados de **NDI**, lo cual está en línea con la ausencia de distorsiones esqueléticas y la mejor interacción entre las subunidades dadora y aceptora.

Respecto al comportamiento electroquímico, en la serie **NDI** se observa que cuando el fragmento de oligo-/politiofeno se extiende aumentando el número de unidades tiofénicas, las energías de los LUMOs calculadas a partir de los primeros potenciales de reducción permanecen casi inalteradas, mientras que los niveles de los HOMOs calculados a partir de los primeros potenciales de oxidación se desestabilizan. En la serie **NAI**, al igual que ocurre en los derivados de **NDI**, los niveles HOMO también se desestabilizan al aumentar el número de unidades del fragmento de oligo-/politiofeno. Sin embargo, los potenciales de reducción aparecen a valores sustancialmente más negativos en comparación con los sistemas **NDI** análogos, debido a los átomos de nitrógeno con par de electrones libres directamente conectados al fragmento aceptor de electrones de naftalimida, produciendo la desestabilización de los niveles LUMO (Figura IV).

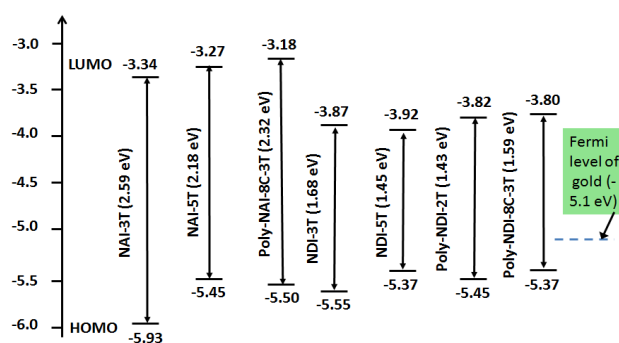


Figura IV. Energía de los niveles HOMO y LUMO obtenida a partir de los datos electroquímicos de los semiconductores indicados.

Ambas familias también presentaban diferencias en el empaquetamiento molecular. En la serie **NAI** se ha calculado que el modo de empaquetamiento preferido es un empaquetamiento cara a cara antiparalelo parcialmente deslizado, con fuertes interacciones intermoleculares en el estado sólido. Sin embargo, para los derivados de **NDI** ese empaquetamiento antiparalelo disminuye el solapamiento intermolecular entre HOMOs vecinos.

Finalmente, se probaron diversas condiciones para la fabricación de dispositivos OFETs para todos los derivados preparados. Debido a la baja solubilidad de los polímeros **Poly-NAI-3T** y **Poly-NDI-3T** no ha sido posible por el momento obtener películas de suficiente calidad para la fabricación de los dispositivos. Por otro lado, las películas delgadas de los polímeros **Poly-NAI-8C-3T** y **Poly-NDI-8C-3T** proporcionaron movilidades de tipo "*n*" y "*p*", respectivamente, aunque los valores obtenidos fueron muy bajos, probablemente como consecuencia de la falta de ordenamiento en la capa activa que limita el transporte de carga.

Los sistemas moleculares **NAI-3T** y **NAI-5T** presentaban un transporte de carga ambipolar, con movilidades de huecos y electrones bastante bien equilibrados para **NAI-3T** (aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), a pesar de las energías no óptimas del HOMO y el LUMO para la inyección de carga desde los electrodos de oro. Por tanto, la aparición de este transporte ambipolar está ligado en cierta medida a la deslocalización orbital antes mencionada, lo que debería permitir una superposición suficiente de HOMO-HOMO entre moléculas vecinas.

Como conclusión final se puede decir que se ha conseguido un buen control sobre las propiedades ópticas y electrónicas de estos sistemas moleculares y poliméricos. Sin embargo, el control del ordenamiento molecular en la capa activa en los sistemas poliméricos representa todavía un factor limitante para su aplicación en dispositivos OFETs.

Capítulo 2.

Se ha llevado a cabo la síntesis de un COF 2D mediante la reacción entre 1,3,5-bencenotricarbaldehído y 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno en DMSO o *m*-cresol a temperatura ambiente, conduciendo a la formación directa de una estructura extendida en el plano basada en enlaces imina ordenada en capas. El material obtenido, **RT-COF-1**, ha sido caracterizado estructuralmente mediante las técnicas habituales de espectroscopia FT-IR, microanálisis, resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido (^{13}C -RMN CP-MAS), difracción de Rayos X y los correspondientes cálculos teóricos a nivel DFT para apoyar los resultados estructurales experimentales. Bajo dichas condiciones de reacción, el material presenta una pronunciada estabilidad térmica, siendo cristalino con una estructura hexagonal. Así mismo, su caracterización morfológica mediante microscopia SEM, TEM y AFM confirma que el material consiste en agregados uniformes de láminas de estructura bien definida y espesor nanométrico (Figura V).

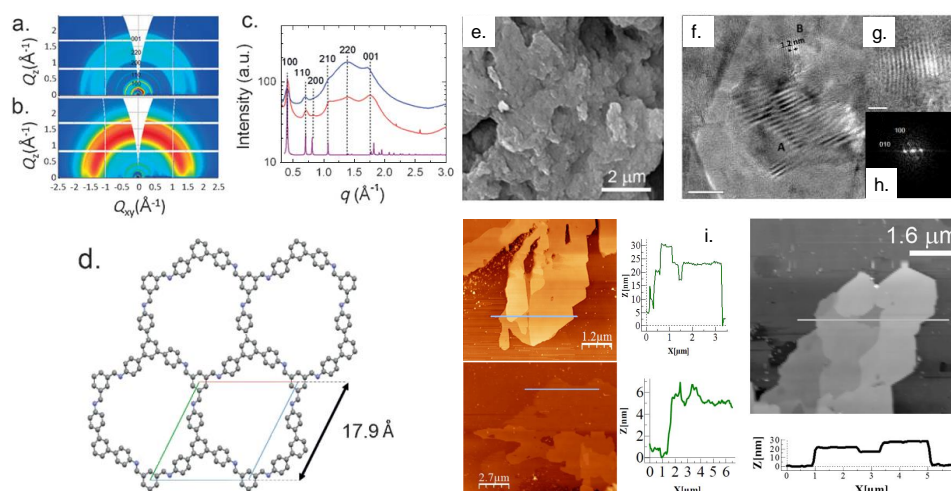


Figura V. a, b) Imágenes GIXRD-2D tomadas para **RT-COF-1** preparado usando *m*-cresol y DMSO como disolvente, respectivamente. c) Integración radial de todas las imágenes GIXRD-2D (rojo = en *m*-cresol, azul = en DMSO) y el PXRD calculado (violeta) para la estructura representada en (d). d) Vista esquemática de la estructura cristalina de **RT-COF-1** con los parámetros de celda unidad indicados. e) Imagen representativa de FE-SEM del **RT-COF-1** en polvo. f) Micrografía TEM de **RT-COF-1** que muestra la presencia de áreas de Moiré (A) y nanodominios de bordes (B) de periodicidad en el rango del tamaño de poro. La distribución hexagonal se puede deducir de la imagen mejorada (g) y de la correspondiente FFT (h). i) Imágenes topográficas representativas de AFM de escamas aisladas de **RT-COF-1** sobre superficies de SiO₂ (parte derecha o arriba) y sus perfiles de altura correspondientes (parte izquierda o inferior).

Debido a su estructura hexagonal cristalina se produce la formación de canales en su interior, lo cuales le confieren una porosidad permanente a gases como N₂ y CO₂, con una superficie específica BET de 329 m²·g⁻¹ y 369 m²·g⁻¹ respectivamente, y un volumen de poro de 0.224 cm³·g⁻¹.

Finalmente, se ha demostrado que la síntesis a temperatura ambiente de **RT-COF-1** se puede miniaturizar sobre superficies mediante el uso de una técnica litográfica suave (*Lithographically Controlled Wetting* (LCW)) y otra de impresión mediante inyección de tinta (*Ink-jet printing*), que han permitido la fabricación de patrones micro- y submicrométricos de **RT-COF-1** sobre soportes sólidos rígidos y flexibles que permitan un procesamiento del material para futuras aplicaciones (Figura VI).

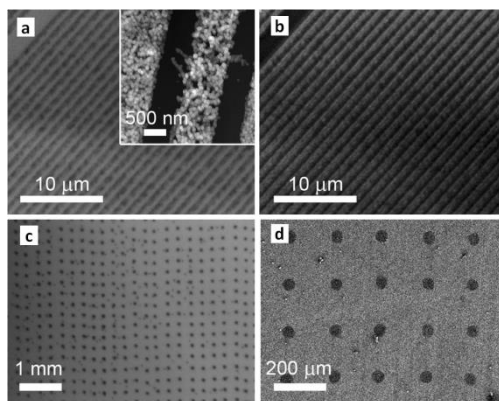


Figura VI. a) Imagen óptica de campo brillante de las líneas de $1\ \mu\text{m}$ de ancho de **RT-COF-1** obtenidas mediante LCW. El recuadro muestra una imagen de AFM representativa que muestra la formación de las características láminas de **RT-COF-1**. La escala Z es 0-50 nm. b) Imagen POM correspondiente. c) Imagen óptica representativa de una matriz de puntos de $70\ \mu\text{m}$ de diámetro de **RT-COF-1** en SiO_2 generada por una impresora de "Ink-jet printing". d) Imagen FE-SEM representativa de una matriz de puntos de $40\ \mu\text{m}$ de diámetro de **RT-COF-1** sobre papel de acetato flexible, generada por una impresora de "Ink-jet printing".

Además, los resultados preliminares empleando la técnica de "Ink-jet printing" han resultado ser muy prometedores respecto a la automatización del proceso, permitiendo un grabado de alta resolución y cubriendo grandes áreas en cuestión de minutos y, por tanto, puede ser atractivo para procesos de fabricación.

Las futuras investigaciones se basarán en la incorporación de nuevos bloques de construcción más complejos con funcionalidades adicionales, como por ejemplo bloques dador-aceptor que permitan obtener una capa activa y ordenada que posteriormente pueda ser incorporada a dispositivos (opto)electrónicos.

Summary



Introduction

The field of conjugated polymers has undergone a spectacular development in the last fifty years. However, it was not until 1977 when Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid and Hideki Shirakawa carried out the gas phase doping of polyacetylene films which resulted in dramatic changes in the electronic, electrical, magnetic, optical and structural properties of conjugated polymers. Since then, the combination of semiconductor properties and the possibility of doping, along with the characteristics of conventional plastics such as its easy and low cost production, flexibility, low density, processability and good thermal and chemical stability, have attracted the attention of the scientific community, which has made a great synthetic effort in the development of new types of semiconducting organic conjugated polymers.

All these efforts have enabled the possibility of finding applications for conjugated polymers in different areas including sensors, transistors, electrochromic devices, photodetectors, as well as (opto)electronic devices among others. However, although considerable advances have been made in the control of its optical and electronic properties after several decades of research, the manufacture of competitive electronic devices continues to be a major challenge, mainly due to the lack of control over its structure and orientation at the nanoscale. The development of two-dimensional covalent organic networks or 2D COFs can be envisaged as a viable alternative to address these challenges of semiconducting polymer technology.

Objectives

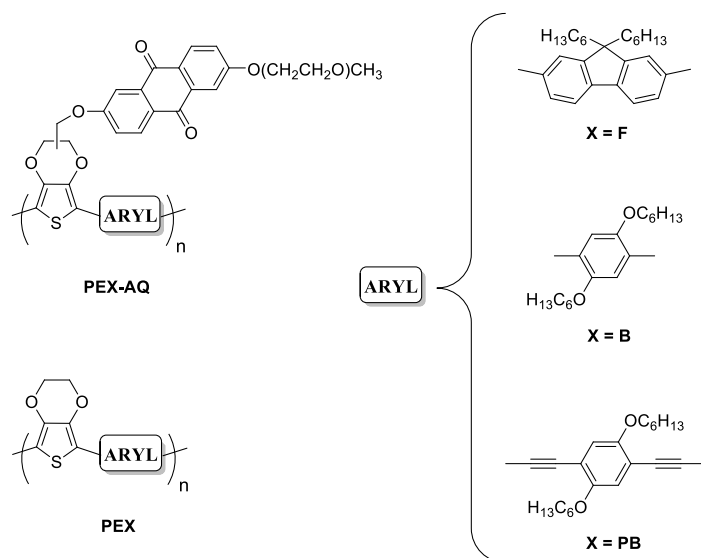
The aim of the first part of this Thesis is to develop π -conjugated polymers using two different approaches, the so-called "double cable" polymers and the conjugated polymers D- π -A, which can be incorporated as active layer in (opto)electronic devices. Given the characteristic lack of control on the structure and orientation at the nanoscale level found for this type of organic semiconducting polymers, another important challenge, which has been addressed in the second part of this Thesis, is to make a first approach toward the synthesis of conjugated polymers with control on its structure. This target will be addressed by synthesizing a π conjugated 2D COF based on simple building blocks, which will allow us to gain a better understanding of the relevant factors in the control of the structure of π conjugated macromolecular systems. This study will pave the way to the design of other 2D COFs with suitable functionalities to fulfill the required characteristics to be implemented in different devices including (opto)electronic devices.

Results

The most relevant conclusions of the research work described in this Thesis are detailed below.

Chapter 1. Section 1.

A new series of well-defined **EDOT**-based soluble "double cable" copolymers have been prepared. The new polymers (**PEX-AQ**) contain phenylene (**PEB**), alkylated fluorene (**PEF**) or dietinyl-1,4-phenylene (**PEPB**) in the polymer backbone and an electron acceptor 9,10-anthraquinone (**AQ**) as pendant groups. Together with the "double cable" polymers, their reference anthraquinone-free copolymers (**PEX**) have been also synthesised for comparison purposes (Scheme I). All the materials obtained were structurally characterized by the usual spectroscopic and analytical techniques.



Scheme I

The optical and electronic properties of the **PEX-AQ** copolymers were compared to those of their **PEX** reference anthraquinone-free analogues. The phenylene-based **PEB** and **PEB-AQ** copolymers showed interesting thermochromic, solvatochromic and sonochromic properties which are ascribed to their flexible conjugated backbones that tend to stiffen upon external stimuli (such as temperature, solvents and ultrasound irradiation), promoting more ordered π structures (Figure I). However, the electronic absorption and redox properties of the **PEF-AQ** and **PEPB-AQ** copolymers show negligible ground-state intramolecular communication between the **EDOT**-based backbone and the pendant anthraquinone units (**AQ**).

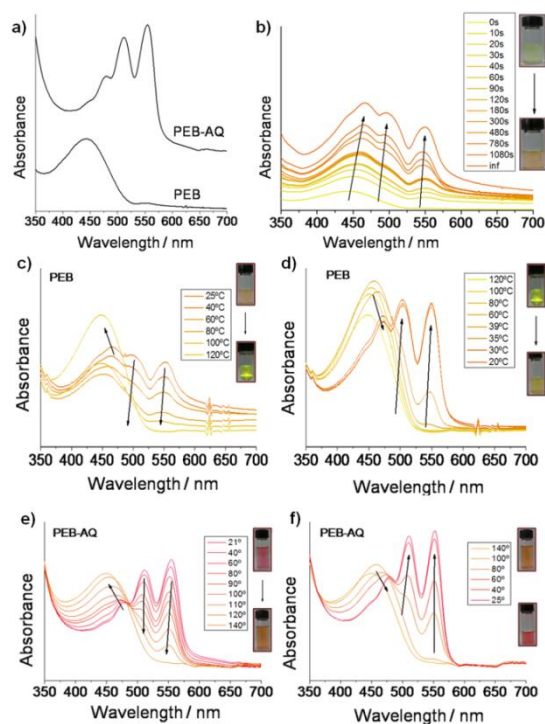


Figure I. (a) Absorption spectra of PEB and PEB-AQ in *N,N*-dimethylformamide. (b) Evolution of absorption spectra of **PEB** as a function of time upon ultrasound treatment. Temperature dependence of the absorption spectra of PEB (c, d) and PEB-AQ (e, f) in *N,N*-dimethylformamide upon heating (c, e) and cooling (d, f).

The photoluminescence quenching found in the AQ copolymers is attributed to a relaxation of the excitation to an AQ excited state that favors the nonradiative path.

The presence of accessible triplet excited states in both aggregated and unaggregated forms is revealed in **PEB** due to the molecular flexibility of the copolymer backbone. However, a reduction of the lifetime of the triplet species is found upon insertion of AQ units in **PEB-AQ**, which can be ascribed to the formation of charge-transfer-like excited states (Figure II).

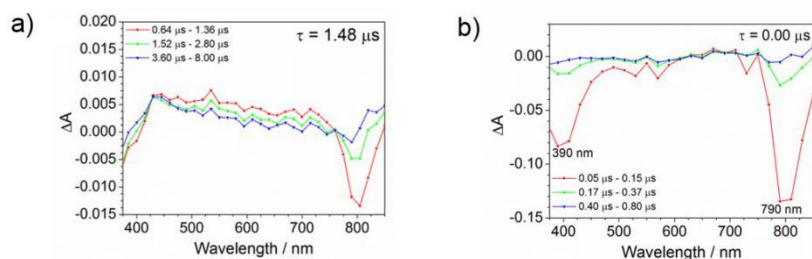
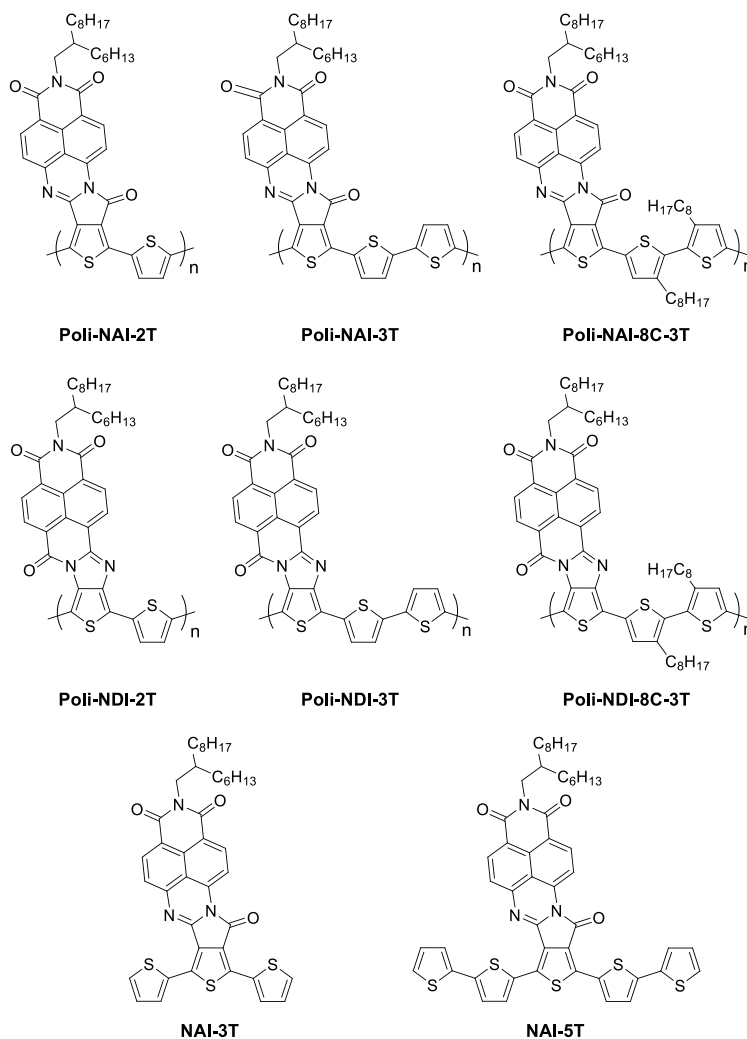


Figure II. Transient triplet-triplet absorption spectra of: a) **PEB-AQ** in 2-methyl tetrahydrofuran at room temperature and b) **PEB-AQ** in DMF at room temperature.

The suitable tuning of the optical and electronic properties of these EDOT-based polymers is clearly revealed by suitable control of the copolymer backbone and polymer architecture (donor- π -acceptor versus double-cable configuration), with a strong impact on their supramolecular behaviour.

Chapter 1. Section 2.



Scheme II

A new series of D- π -A polymeric and molecular systems (**Poly NAI-2T**, **Poly NDI-2T**, **Poly NAI-3T**, **Poly NDI-3T**, **NAI-3T** and **NAI-5T**) have been prepared and characterized structurally by the usual spectroscopic and analytical techniques (Scheme II). The low solubility of **Poly NAI-3T** and **Poly NDI-3T** polymers prevented their complete characterization. The introduction of *n*-octyl-solubilizing chains into the

polythiophene backbone allows to obtain processable **Poly-NAI-8C-3T** and **Poly-NDI-8C-3T** polymers, which could be appropriately characterized.

Theoretical calculations at DFT level showed that in the **NDI** series there is a significant dihedral angle between the thiophene planes due to the steric repulsion between the carbonyl group of the arylene nucleus and the sulphur atom of the neighboring thiophene ring, which significantly disrupts π conjugation. However, in the **NAI** series, the novel π -conjugated systems show a flat skeleton with no significant steric interactions, since inversion of the connections of the amidine linkers avoids the steric repulsion present in **NDI** derivatives. This structural modification not only has an impact on the frontier molecular orbital energies, but also has a remarkable effect on their topologies, so that for the **NAI** series both the HOMO and the LUMO are delocalized over the whole conjugated skeleton, while that in the **NDI** series the HOMO is delocalized on the conjugated skeleton and the LUMO on the acceptor unit (Figure III).

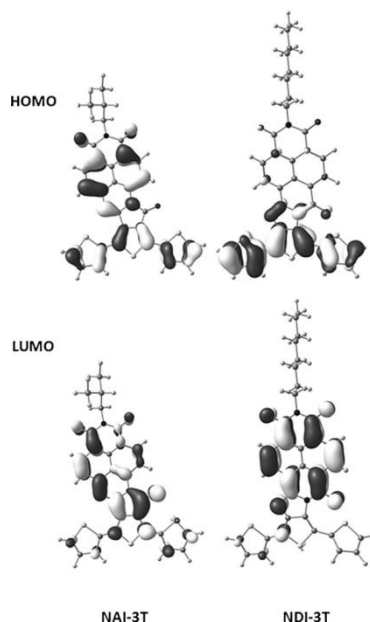


Figure III. DFT-computed orbital topologies for the indicated molecular semiconductors (B3LYP/6-31G**): Top) HOMO; bottom) LUMO.

These structural changes also influence their optical and electrochemical properties. In the UV-vis absorption spectra of both families a bathochromic shift is observed as the conjugation increases, but the **NDI** derivatives show an excitation due to an intramolecular charge transfer (ICT), which does not show the **NAI** derivatives because the HOMO and the LUMO are delocalized over the whole conjugated skeleton. FT-Raman spectra also indicated a more effective extended π conjugation of the **NAI** derivatives in comparison to the **NDI** derivatives, which is in line with the absence of skeletal distortions and the better interaction between the donor and acceptor subunits.

Regarding the electrochemical behavior, in the **NDI** series the LUMO energies, calculated from the first reduction potential, remain almost unchanged when the oligo-/polythiophene fragment is extended by increasing the number of units. On the other hand, the HOMO levels, calculated from the first oxidation potential. In the **NAI** series, as in the **NDI** derivatives, HOMO levels also destabilized as the number of thiophene units of the oligo-/polythiophene fragment increases. However, the reduction potentials appear at substantially more negative values in comparison to the analogous **NDI** systems, due to nitrogen atoms with free electron pair directly connected to the naphthalimide electron acceptor fragment, resulting in the destabilization of the LUMO (Figure IV).

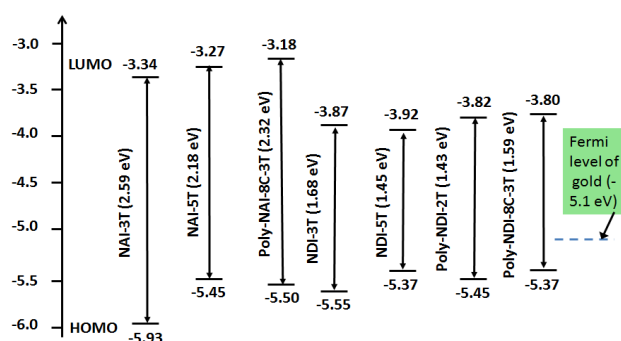


Figure IV. Electrochemically derived HOMO and LUMO energy levels of the indicated semiconductors.

Both families also had differences in molecular packaging. In the **NAI** series, due to the high molecular dipole moments in the ground state, it was expected a partially slipped antiparallel face-to-face packaging, with strong intermolecular solid state interactions. However, for the **NDI** derivatives that antiparallel packaging reduces intermolecular overlap between neighboring HOMOs.

Finally, various conditions were tested for the manufacture of OFETs for all prepared derivatives. Due to the low solubility of the **Poly-NAI-3T** and **Poly-NDI-3T** polymers, it has not yet been possible to obtain films of sufficient quality for the manufacture of the devices. On the other hand, thin films of **Poly-NAI-8C-3T** and **Poly-NDI-8C-3T** polymers provided "*n*" and "*p*" mobilities respectively, although the values obtained were extremely low, which could be attributed to the lack of ordering in the active layer that limits the charge transport.

The **NAI-3T** and **NAI-5T** molecular systems had an ambipolar charge transport, with quite well-balanced hole and electron mobilities for **NAI-3T** (approximately $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), despite non optimal HOMO and LUMO energies for charge injection from gold electrodes. Therefore, the appearance of this ambipolar transport is thus somewhat related to the aforementioned orbital delocalization, which should enable sufficient HOMO–HOMO overlap between neighboring molecules.

As a final conclusion it can be said that it has been obtained good control over the optical and electronic properties of these molecular and polymeric systems. However, controlling the molecular ordering in the active layer of the polymer systems still represents a limiting factor for its application in OFETs devices.

Chapter 2.

Synthesis of a 2D COF has been carried out by the reaction between 1,3,5-benzenetricarbaldehyde and 1,3,5-tris-(4-aminophenyl)benzene in DMSO or *m*-cresol at room temperature, leading to direct formation of an extended structure in the plane based on ordered imine bonds in layers. The obtained material, **RT-COF-1**, has been structurally characterized by the usual techniques of FT-IR spectroscopy, microanalysis, ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR CP-MAS), X-ray diffraction and corresponding theoretical DFT calculations to support experimental structural results. Under such reaction conditions, the material exhibits a pronounced thermal stability, being crystalline with a hexagonal structure. Also, its morphological characterization by SEM, TEM and AFM microscopy confirms that the material consists of uniform aggregates of well defined structures and nanometric thickness (Figure V).

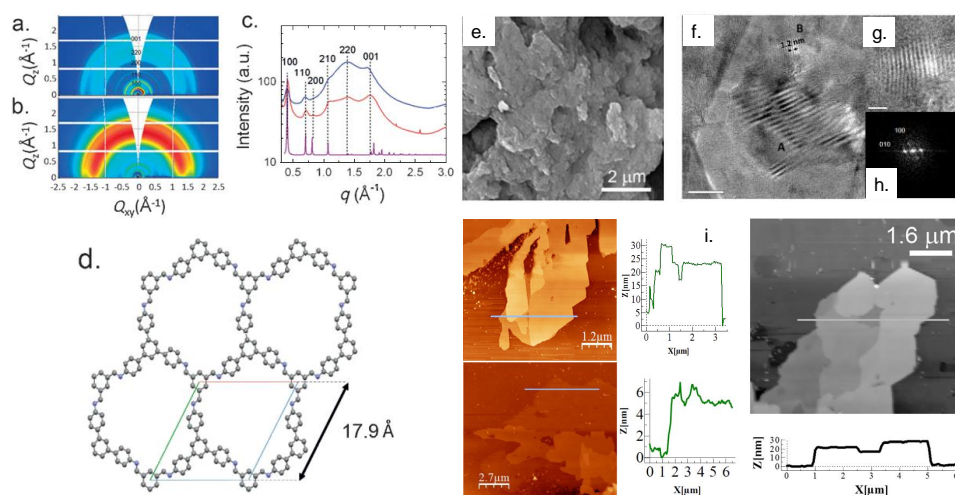


Figure V. a,b) 2D-GIXRD images collected for **RT-COF-1** prepared using *m*-cresol and DMSO as solvents, respectively. c) Radial integration of all the 2D-GIXRD images (red=in *m*-cresol; blue=in DMSO) and the calculated PXRD for the structure represented in (d). d) Schematic views of the crystalline structure of **RT-COF-1** with the unit cell parameters indicated. e) Representative FE-SEM image of powder **RT-COF-1**. f) TEM micrograph of **RT-COF-1** showing the presence of Moiré areas (A) and nanodomains (B) of fringes of periodicity in the range of the pore size. The hexagonal distribution can be inferred on the enhanced image (g) and corresponding FFT (h). i) Representative AFM topographic images of isolated flakes of **RT-COF-1** on SiO_2 (right or top) and the corresponding height profile (left or bottom).

Due to its crystalline hexagonal structure, the formation of channels in the interior gives it a permanent porosity of gases such as N_2 and CO_2 , with a specific BET surface $329\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $369\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, and a pore volume of $0.224\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Finally, it has been demonstrated that the **RT-COF-1** ambient temperature synthesis can be miniaturized on surfaces by using a soft lithographic (*Lithographically Controlled Wetting* (LCW)) and Ink-jet printing techniques, which have allowed the fabrication of micro- and sub-micrometric patterns of **RT-COF-1** on rigid and flexible solid supports that allow material to be processed for future applications (Figure VI).

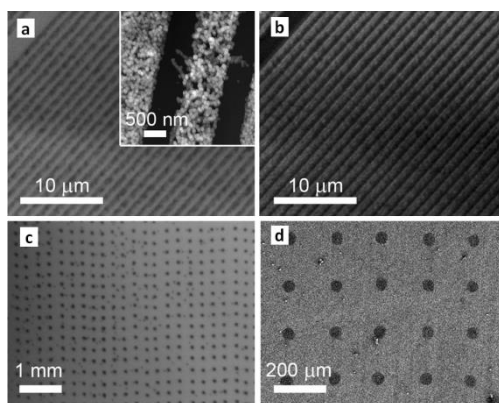


Figure VI. a) Bright-field optical image of 1 mm wide **RT-COF-1** stripes fabricated by LCW. The inset shows a representative AFM image showing the formation of the characteristic **RT-COF-1** flakes. Z scale is 0–50 nm. b) Corresponding POM image. c) Representative optical image a 70 mm in-diameter dot array of **RT-COF-1** on SiO_2 generated by an Ink-jet printer. d) Representative FE-SEM image of a 40 mm-in-diameter dot array of **RT-COF-1** on flexible acetate paper generated by an Ink-jet printer.

In addition, preliminary results using the "*Ink-jet printing*" technique have proved to be very promising with regard to process automation, allowing high-resolution etching and covering large areas in a matter of minutes, therefore it can be attractive to manufacturing processes.

Future research will be based on the incorporation of new more complex building blocks with additional functionalities, such as donor-acceptor blocks, to obtain an active and orderly layer that can later be incorporated into devices including (opto)electronic devices.

Bibliografía

- [1] H. J. Letheby. *Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161-163.
- [2] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocche. *C. R. Acad. Sci.*, **1968**, 433, 267C.
- [3] a) H. Naarmann. "Polymers, Electrically Conducting". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, **2000**. b) N. S. Hush. "An Overview of the First Half-Century of Molecular Electronics". *Annals of the New York Academy of Sciences*, **2003**, 1006, 1-20. c) Y. Okamoto, W. Brenner. "Organic Semiconductors". 1st ed., NY: Rheinhold, **1964**. d) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga. *Nature*, **1954**, 173 (4395), 168-169.
- [4] B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss. *Aust. J. Chem.*, **1963**, 16(6), 1090-1103.
- [5] D. J. Berets, D. S. Smith. *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, 64, 823-828.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.
- [7] C. K. Chiang, C. B. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 109871101.
- [8] A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, **2002**, 125, 11-22.
- [9] U. Gubler, S. Concilio, C. Bosshard, I. Biaggio, P. Gunter, R. E. Martin, M. J. Edelmann, J. A. Wytko, F. Diederich. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 2322-2324.
- [10] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1013-1015.
- [11] A. G. MacDiarmid. *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, 73, 701-712.
- [12] S. Z. D. Cheng, F. E. Arnold Jr., A. Zhang, S. L. C. Hsu, F. W. Harris. *Macromolecules*, **1991**, 24, 5856-5862.
- [13] S. Roth. "One-Dimensional Metals". Weinheim VCH **1995**.
- [14] J. Ferraris. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948-949.
- [15] D. Giri, K. Kundu. *Phy. Rev. B*, **1996**, 53, 4340-4350.
- [16] P. R. Bandaru. *J. Nanosci. Nanotechn.*, **2007**, 7, 1-29.
- [17] N. K. Guimard, N. Gómez, C. E. Schmidt. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 876-921.
- [18] a) Y. H. Lee, J. Y. Lee, D. S. Lee. *Synt. Met.*, **2000**, 114, 347-353. b) J. H. Wendorff, H. Finkelmann, H. Ringsdorf. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1978**, 63, 245-261.
- [19] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. Taylor & Francis group, Boca Ratón, FL, **2007**.
- [20] a) M. Ding, Y. Tang, P. Gou, M. J. Reber, A. Star. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 536-540. b) N. A. Wang, H. A. V. Recum. *Macromol. Biosci.*, **2011**, 11, 321-332.
- [21] Z. Cui, C. X. Guo, C. M. Li. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 6687-6692.
- [22] H. A. Haus, J. R. Melcher. "Electromagnetic Fields and Energy". Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall **1989**.
- [23] A. Pizzi, K. L. Mittal. "Handbook of Adhesive Technology". Marcel Dekker Inc. **2003**.
- [24] J. Margolis. "Conductive Polymers and Plastics". Chapman and Hall **1989**.
- [25] T. K. Das, S. Prusty. *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **2012**, 51, 1487-1500.
- [26] a) J. S. Yang, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864-11873. b) Q. Zhou, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12593-12602. c) T. M. Swager, *Acc.*

- Chem. Res.*, **1998**, *31*, 201-207. d) I. B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6247-6254. e) J. N. Wilson, Y. Wang, J. J. Lavigne, U. H. F. Bunz. *Chem. Commun.*, **2003**, 1626-1627. f) T. H. Kim, T. M. Swager. *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 4951-4954. g) M. C. Tanese, L. Torsi, N. Cioffi, L. A. Zotti, D. Colangiuli, G. M. Farinola, F. Babudri, F. Naso, M. M. Giangregorio, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. *Sens. Actuators B Chem.*, **2004**, *100*, 17-21. h) J.-S. Yang, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5321-5322. i) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager. *Chem. Rev.*, **2000**, *100* (7), 2537-2574. j) F. Lv, X. Feng, H. Tang, L. Liu, Q. Yang, S. Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 845-850.
- [27] a) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava. *Science*, **1994**, *265*, 1684-1686. b) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo. *Science*, **2000**, *290*, 2123-2126. c) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99-117. d) Y. Xu, P. R. Berger. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 4219-4221. e) M. S. Lee, S. B. Lee, J. Y. Lee. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, *405*, 171-178. f) M. S. Lee, H. S. Kang, H. S. Kang, J. Joo, A. J. Epstein, J. Y. Lee. *Thin Solid Films*, **2005**, *477*, 169-173. g) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81* (2), 289-291. h) T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda. *Adv. Mater.*, **2001**, *13* (21), 1601-1605. i) A. Pron, M. Leclerc. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 1815-1831. j) Y. Liu, Y. Liu, X. Zhan. *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, *212* (5), 428-443. k) H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Kawase. **2001**. WO 2001 047043 A1 (Plastic Logic Ltd.).
- [28] a) W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling. *Synth. Met.*, **1995**, *71* (1-3), 2163-2166. b) G. S. Gonçalves, A. F. Baldissera, L. F. Rodrigues Jr., E. M. A. Martini, C. A. Ferreira. *Synth. Met.*, **2011**, *161* (3-4), 313-323. c) A. Talo, O. Forsén, S. Yläsaari. *Synth. Met.*, **1999**, *102* (1-3), 1394-1395. d) M. Fahlman, S. Jasty, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **1997**, *85* (1-3), 1323-1326. e) M. Fahlman, X. Crispin, H. Guan, S. Li, J. A. O. Smallfield, Y. Wei, A. J. Epstein. *Polym. Prep.*, **2000**, *41*, 1753-1754.
- [29] a) W. T. Neo, Q. Ye, S.-J. Chua, J. Xu. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 7364-7376. b) J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer, F. C. Krebs. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25* (14), 2073-2090. c) R. J. Mortimer. *Electrochim. Acta.*, **1999**, *44*, 2971-2981. d) H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12* (2), 89-94. e) D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco, H. Grande, J. A. Pomposo, R. Vergaz, J. M. Sánchez Pena. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49* (21), 3555-3559. f) B. Sankaran, J. R. Reynolds. *Macromolecules*, **1997**, *30* (9), 2582-2588. g) R. J. Mortimer. *Ann. Rev. Mat. Res.*, **2011**, *41*, 241-268.
- [30] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498-500.
- [31] S. Stagira, M. Zavelani-Rossi, M. Nisoli, S. DeSilvestri, G. Lanzani, C. Zenz, P. Mataloni, G. Leising. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 2860-2862.
- [32] a) J. Joo, A. J. Epstein. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65* (18), 2278-2280. b) D. C. Trivedi, S. K. Dhawan. *Synth. Met.*, **1993**, *59* (2), 267-272. c) L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 373-377. d) M. S. Kim, H. K. Kim, S. W. Byun, S. H.

- Jeong, Y. K. Hong, J. S. Joo, K. T. Song, J. K. Kim, C. J. Lee, J. Y. Lee. *Synth. Met.*, **2002**, *126*, 233-239.
- [33] a) A. Riul, Jr., D. S. dos Santos, Jr., K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira, Jr., D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso. *Langmuir*, **2002**, *18*, 239-245. b) A. Riul Jr., A. M. Gallardo Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso. *Synth. Met.*, **2003**, *132*, 109-116.
- [34] a) S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto. *Polym. J.*, **2004**, *36*, 933-936. b) R.H. Baughman. *Synth. Met.*, **1996**, *78*, 339-353. c) A. S. Hutchison, T. W. Lewis, S. E. Moulton, G. M. Spinks, G. G. Wallace. *Synth. Met.*, **2000**, *113*, 121-127. d) J. D. Madden, R. A. Cush, T.S. Kanigan, I. W. Hunter. *Synth. Met.*, **2000**, *113*, 185-192. e) H. Okuzaki, T. Kunugi. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **1996**, *34*, 1747-1749. f) M. Watanabe, H. Shirai, T. Hirai. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 4631-4637. g) C. Immerstrand, K. Holmgren-Peterson, K. E. Magnusson, E. Jager, M. Krogh, M. Skoglund, A. Selbing, O. Inganas. *MRS Bulletin*, **2002**, *27*(6), 461-464. h) M. S. Geoffrey, G. W. Gordon, L. Lu, Z. Dezhi. *Macromol. Symp.*, **2003**, *192*, 161-170.
- [35] a) T. F. Otero, I. Cantero. *J. Power Sources*, **1999**, *81*, 838-841. b) S. Kuwabata, S. Masui, H. Yoneyama. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 4593-4600. c) S. Kuwabata, S. Masui, H. Tomiyori, H. Yoneyama. *Electrochim. Acta*, **2000**, *46*, 91-97. d) T. Osaka, T. Momma, H. Ito, B. Scrosati. *J. Power Sources*, **1997**, *68*, 392-396. e) B. Veeraraghavan, J. Paul, B. Haran, B. Popov. *J. Power Sources*, **2002**, *109*, 377-387. f) R. Saraswathi, M. Gerard, B. D. Malhotra. *Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *74*, 145-150.
- [36] a) J. C. Aguirre, A. Ferreira, H. Ding, S. A. Jenekhe, N. Kopidakis, M. Asta, L. Pilon, Y. Rubin, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, B. Dunn, V. Ozolins. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118* (34), 19505-19523. b) M. Satoh, H. Ishikawa, K. Amano, E. Hasegawa, K. Yoshino. *Synth. Met.*, **1995**, *71*, 2259-2260. c) F. Larmat, J. R. Reynolds, Y. J. Qiu. *Synth. Met.*, **1996**, *79*, 229-233. d) H. Yamamoto, M. Oshima, T. Hosaka, I. Isa. *Synth. Met.*, **1999**, *104*, 33-38. e) L. H. M. Krings, E. E. Havinga, J. J. T. M. Donkers, F. T. A. Vork. *Synth. Met.*, **1993**, *54*, 453-460. f) Y. Kudoh, T. Kojima, M. Fukuyama, S. Tsuchiya, S. Yoshimura. *J. Power Source*, **1996**, *60*, 157-163. g) M. L. Tsai, P. J. Chen, J. S. Do. *J. Power Sources*, **2004**, *133*, 302-311. h) F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg. **1988**. EP 340 512 (Bayer AG).
- [37] a) M. Hughes, G. Z. Chen, M. S. P. Shaffer, D. J. Fray, A. H. Windle. *Chem. Mater.*, **2002**, *14* (4), 1610-1613. b) K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *347*, 36-40.
- [38] a) W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49* (1), 78-85. b) X. Liu, H. Chen, S. Tan. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *52*, 1527-1538. c) H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, Y. Kim. *Korean J. Chem. Eng.*, **2014**, *31*(7), 1095-1104. d) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11* (1), 15-26.
- [39] a) S. C. Shit. *Pop. Plast. Packaging*, **2009**, *54*(4), 19-26. b) T. P. Nguyen, P. Destruel. "Handbook of Luminescence", Display Materials, and Devices, **2003**, *1*, 1-129. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Calif. c) N. Takada, S. Saito.

- Macromolecular Science and Engineering*, **1999**, 35, 345-362. Springer Series in Materials Science. d) F. Cacialli. *Plastics Engineering*, 49 (Photonic Polymer Systems), 103-147. New York. **1998**. e) Y. Yang. *MRS Bulletin*, **1997**, 22(6), 31-38. f) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes. *Nature*, **1990**, 347, 539-541. g) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 402-428. h) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck. *Nature*, **1999**, 397 (6715), 121-128. i) E. Enz. **2001**. WO 2003 037039 A1 (Lumitec AG).
- [40] a) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger. *Science*, **1995**, 269, 1086-1088. b) L. Holzer, F. Wenzl, S. Tasch, G. Leising, B. Winkler, L. Dai, A. Mau. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 2014-2016.
- [41] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17310-17313.
- [42] D. Kaleeswaran, P. Vishnoi, R. Murugavel. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7159-7171.
- [43] Y.-F. Xie, S.-Y. Ding, J.-M. Liu, W. Wang, Q.-Y. Zheng. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 10066-10069.
- [44] J. I. Feldblyum, C. H. McCreery, S. C. Andrews, T. Kurosawa, E. J. Santos, V. Duong, L. Fang, A. L. Ayzner, Z. Bao. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13894-13897.
- [45] J. Mahmood, E. K. Lee, M. Jung, D. Shin, I. Y. Jeon, S. M. Jung, H. J. Choi, J. M. Seo, S. Y. Bae, S. D. Sohn, N. Park, J. H. Oh, H. J. Shin, J. B. Baek. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6486.
- [46] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2736.
- [47] H. Ding, Y. Li, H. Hu, Y. Sun, J. Wang, C. Wang, C. Wang, G. Zhang, B. Wang, W. Xu, D. Zhang. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 14614-14618.
- [48] F. Xu, H. Xu, X. Chen, D. Wu, Y. Wu, H. Liu, C. Gu, R. Fu, D. Jiang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6814-6818.
- [49] P. Wang, Q. Wu, L. Han, S. Wang, S. Fang, Z. Zhang, S. Sun. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27290-27294.
- [50] a) J. Roncali. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711-738. b) "Handbook of Oligo- and Polythiophenes" (Ed: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**. c) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl. *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2281-2305. d) J. Zaumseil. *Adv. Polym. Sci.*, **2014**, 265, 107-138. e) H.-J. Wang, C.-P. Chen, R.-J. Jeng. *Materials*, **2014**, 7, 2411-2439. f) K. Lu, Y. Liu. *Curr. Org. Chem.*, **2010**, 14, 2017-2033. g) C. B. Nielsen, I. McCulloch. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38, 2053-2069. h) U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, 57, 550-561. i) F. Livì, J. E. Carlé, E. Bundgaard. "Thiophenes". J. A. Joule (Ed.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2014**. *Top. Heterocycl. Chem.*, **2015**, 39, 203-226. j) B. C. Schroeder, R. S. Ashraf, I. McCulloch. "Thiophene-Based High-Performance Donor Polymers for Organic Solar Cells". *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing*

Technologies, 2nd Ed., C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov. **2014** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [51] J. L. Brédas. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 3808-3811.
- [52] C. L. Chochos, S. A. Choulis. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1326-1414.
- [53] R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93-116.
- [54] a) J. Roncali. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1875-1893. b) R. J. Waltman, J. Bargon. *Can. J. Chem.*, **1986**, 64, 76-95. c) A. F. Diaz, J. C. Lacroix. *Neu. J. Chem.*, **1988**, 12, 171-180. d) Z. Adamcová, L. Dempírová. *Prog. Org. Coat.*, **1989**, 16, 295-320.
- [55] G. L. Baker. "*Electronic and Photonic Applications of Polymers*"; M. J. Bowden, S. R. Turner, Eds.; ACS Advances in Chemistry Series 210; American Chemical Society: Washington, DC, **1988**, 271-296.
- [56] a) G. K. Chandler, D. Pletcher. *Spec. Period. Rep. Electrochem.*, **1985**, 10, 117-150. b) J. Heinze. *Topics in Current Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, **1990**, 152, 1-47.
- [57] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 183-200.
- [58] M. Theander, O. Inganäs, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Andersson. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7771-7780.
- [59] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 241, 89-96.
- [60] F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough. *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1763-1766.
- [61] H. Saadeh, T. Goodson, III, L. Yu. *Macromolecules*, **1997**, 30, 4608-4612.
- [62] a) B. Kraabel, D. Moses, A. J. Heeger. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 5102-5108. b) D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, J. L. Bredas. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 3899-3907.
- [63] S. D. D. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1987**, 25, 1071-1078. b) O. Inganäs, W. R. Salaneck, J. E. Österholm, J. Laakso. *Synth. Met.*, **1988**, 22, 395-406. c) O. Inganäs, G. Gustafsson, W. R. Salaneck. *Synth. Met.*, **1989**, 28, C377-C384.
- [64] a) M. Leclerc, K. Faïd. "*Handbook of Conducting Polymers*" (Eds: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1988**, 695. b) O. Inganäs, G. Gustafsson. *Synth. Met.*, **1990**, 37, 195-205.
- [65] B.-G. Kim, M.-S. Kim, J. Kim. *ACS Nano*, **2010**, 4, 2160-2166.
- [66] G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganäs. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4646-4658.
- [67] J. Roncali. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1761-1775.
- [68] Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5868-5923.
- [69] H. Zhou, L. Yang, W. You. *Macromolecules*, **2012**, 45, 607-632.
- [70] Y. Li. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 723-733.
- [71] G. Brocks, A. Tol. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1838-1846.
- [72] E. E. Havinga, W. Tenhoeve, H. Wynberg. *Polym. Bull.*, **1992**, 29, 119-126.
- [73] H. A. M. van Müllekom, J. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer. *Mater. Sci. Eng., R*, **2001**, 32, 1-40.
- [74] H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2605-2612.

- [75] A. Cravino. *Polym. Int.*, **2007**, 56, 943-956.
- [76] S. Luzzati, M. Scharber, M. Catellani, N.-O. Lupsac, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *Synth. Met.*, **2003**, 139, 731-733.
- [77] A. Cravino, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1931-1943.
- [78] D. K. Mohamad, A. Fischereder, H. Yi, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. Iraqi. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 851-862.
- [79] D. K. Mohamad, S. S. Chauhan, H. Yi, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. Iraqi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, 95, 1723-1730.
- [80] A. Cravino, N. S. Sariciftci. *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 360-361.
- [81] a) A. J. Mozer, N. S. Sariciftci. *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 568-577. b) A. Cravino, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1931-1943. c) A. Cravino. *Polym. Int.*, **2007**, 56, 943-956. d) J. Roncali. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 483-495.
- [82] G. Zerza, A. Cravino, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, M. Svensson, M. R. Andersson. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 4172-4176.
- [83] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, M. Catellani, S. Luzzati, N. Lupsac. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1669-1672.
- [84] J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, P. Bäuerle. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2834-2847.
- [85] A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 556-562.
- [86] a) K. Winkler, D. A. Costa, A. Hayashi, A. L. Balch. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 9640-9646. b) S. Bernhard, K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, H. Mürner. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10265-10271.
- [87] V. Dong, H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe. *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 2428-2431.
- [88] T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicoló, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 648-651.
- [89] J. P. Ferraris, A. Yassar, D. C. Loveday, M. Hmyene. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **1998**, 9, 34-42.
- [90] A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M. R. Andersson, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 2487-2488.
- [91] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 13835-13842.
- [92] R. A. J. Janssen, D. Moses, N. S. Sariciftci. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 9519-9527.
- [93] T. Yamamoto, H. Etori. *Macromolecules*, **1995**, 28, 3371-3379.
- [94] M. Catellani, S. Luzzati, N. Lupsac, R. Mendichi, R. Consonni, A. Famulari, S. V. Meille, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 67-74.
- [95] S. Luzzati, M. Scharber, M. Catellani, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 5351-5358.
- [96] J. Arias-Pardilla, T. F. Otero, R. Blanco, J. L. Segura. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 1535-1542.

- [97] R. Gómez, R. Blanco, D. Veldman, J. L. Segura, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 4953-4960.
- [98] R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2056-2059.
- [99] a) H. J. Spencer, P. J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4783-4792. b) H. Randriamahazaka, G. Sini, F. J. Tran Van. *Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 4553-4560. c) P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère, J. Roncali. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 607-609.
- [100] M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, J. Daub. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *484*, 24-32.
- [101] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98* (20), 206406.
- [102] J. J. M. Halls, R. H. Friend. "Clean Electricity from PhotoVoltaics"; M. D. Archer, R. Hill, Eds.; Imperial College Press: London, **2001**; Capitulo 9, 395.
- [103] E. E. Neuteboom, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3907-3918.
- [104] J. L. Segura, R. Gómez, E. Reinold, P. Bäuerle. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2345-2348.
- [105] R. Gómez, D. Veldman, R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura, R. A. J. Janssen. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2760-2772.
- [106] S. Koyuncu, C. Zafer, F. B. Koyuncu, B. Aydin, M. Can, E. Sefer, E. Ozdemir, S. Icli. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*(22), 6280-6291.
- [107] A. M. Alsalmé, A. Ali, B. Alghamdi, A. M. Al-Baradi, A. Iraqi. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 5575-5593.
- [108] M. Schäferling, P. Bäuerle. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1132-1141.
- [109] H. Langhals, R. Ismael. *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1915-1917.
- [110] W. Wang, L.-S. Li, G. Helms, H. H. Zhou, A. D. Q. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1120-1121.
- [111] T. van der Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9582-9590.
- [112] J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8530-8531.
- [113] E. Peeters, A. Delmotte, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 493-496.
- [114] J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N. G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle. *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 985-995.
- [115] H. Langhals, J. Gold. *J. Prakt. Chem.*, **1996**, *338*, 654-659.
- [116] W. Wang, J. J. Han, L.-Q. Wang, L.-S. Li, W. J. Shaw, A. D. Q. Li. *Nanolett.*, **2003**, *3*, 455-458.
- [117] A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4594-4601.
- [118] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen. *J. Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 217-222.

- [119] a) W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6692-6696. b) J. Salbeck. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 340, 169-195. c) F. Würthner, A. Sautter. *Chem. Commun.*, **2000**, 445-446.
- [120] M. V. Martínez-Díaz, S. Esperanza, A. de la Escosura, M. Catellani, S. Yunus, S. Luzzati, T. Torres. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8475-8478.
- [121] H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, J. L. Segura, R. Blanco, R. Gómez, P. Bäuerle. *Tetrahedron*, **2011**, 67, 1114-1125.
- [122] H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, R. Blanco, J. L. Segura, P. Bäuerle. *Chem. Commun.*, **2008**, 1320-1322.
- [123] C. Coya, R. Blanco, R. Juárez, R. Gómez, R. Martínez, A. de Andrés, Á. L. Álvarez, C. Zaldo, M. M. Ramos, A. de la Peña, C. Seoane, J. L. Segura. *Eur. Polym. J.*, **2010**, 46, 1778-1789.
- [124] F. Cacialli, R. H. Friend, C.-M. Bouché, P. Le Bamy, H. Facoetti, F. Soyer, P. Robin. *J. Appl. Phys.*, **1998**, 83, 2343-2356.
- [125] X. Guo, S. R. Puniredd, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8404-8407.
- [126] a) J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1691-1699. b) H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 1377-1383.
- [127] a) S. C. Lan, P. A. Yang, M. J. Zhu, C. M. Yu, J. M. Jiang, K. H. Wei. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 1132-1140. b) L. Pandey, C. Risko, J. E. Norton, J.-L. Brédas, *Macromolecules*, **2012**, 45, 6405-6414. c) Z. G. Zhang, J. Z. Wang. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 4178-4187.
- [128] Q. T. Zhang, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5355-5362.
- [129] a) J. Roncali. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-206. b) J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1700-1708.
- [130] C. R. Kagan, P. Andry. *Thin-Film Transistors*. Marcel Dekker. New York, **2003**.
- [131] A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210-1212.
- [132] A. Luzio, C. Musumeci, C. R. Newman, A. Facchetti, T. J. Marks, B. Pignataro. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1061-1069.
- [133] Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3266-3267.
- [134] X. Guo, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **2014**, 114 (18), 8943-9021.
- [135] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436-4451.
- [136] C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1573-1583.
- [137] I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1091-1109.
- [138] I. Osaka, R. D. McCullough. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1202-1214.
- [139] J. Zaumseil, H. Sirringhaus. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323.

- [140] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259-15278.
- [141] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Themans, J. M. André. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 1323-1329.
- [142] M. Mas-Torrent, C. Rovira. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.
- [143] N. E. Jackson, B. M. Savoie, K. L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen, M. A. Ratner. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10475-10483.
- [144] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 5804-5809.
- [145] J. E. Anthony. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028-5048.
- [146] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney. *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 328-333.
- [147] C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1859-1880.
- [148] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519-1522.
- [149] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, Y. Hu, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, A. Facchetti, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1405-1418.
- [150] K. C. Dickey, J. E. Anthony, Y.-L. Loo. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1721-1726.
- [151] M. Matters, D. M. De Leeuw, P. T. Herwig, A. R. Brown. *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 998-999.
- [152] A. R. Volkel, R. A. Street, K. Knipp. *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 195336/1.
- [153] M. Horie, L. A. Majewski, M. J. Fearn, C. Y. Yu, Y. Luo, A. Song, B. R. Saunders, M. L. Turner. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 4347-4355.
- [154] S. K. Lee, N. S. Cho, S. Cho, S. J. Moon, J. K. Lee, G. C. Bazan. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 6873-6882.
- [155] R. P. Kingsborough, D. Waller, R. Gaudiana, D. Muehlbacher, M. Morana, M. Scharber, Z. G. Zhu. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **2010**, *47*, 478-483.
- [156] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3472-3473.
- [157] H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 209-212.
- [158] S. Wang, M. Kappl, I. Liebewirth, M. Müller, K. Kirchhoff, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 417-420.
- [159] W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11437-11439.
- [160] R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney. *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 222-228.
- [161] H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3272-3275.

- [162] I. McCulloch, R. S. Ashraf, L. Biniek, H. Bronstein, C. Combe, J. E. Donaghey, D. I. James, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, W. Zhang. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 714-722.
- [163] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw. *Nature*, **1999**, *401*, 685-688.
- [164] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti. *Nature*, **2009**, *457*, 679-686.
- [165] C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, B. T. Ko. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12828-12833.
- [166] H. Bronstein, D. S. Leem, R. Hamilton, P. Woebkenberg, S. King, W. M. Zhang, R. S. Ashraf, M. Heeney, T. D. Anthopoulos, J. de Mello, I. McCulloch. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6649-6652.
- [167] Y. Zhang, J. Y. Zou, H. L. Yip, K. S. Chen, D. F. Zeigler, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2289-2291.
- [168] Y. Zhang, J. Y. Zou, H. L. Yip, K. S. Chen, J. A. Davies, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 4752-4758.
- [169] S. Van Mierloo, A. Hadipour, M. J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters, J. D'Haen, G. Van Assche, D. M. de Leeuw, T. Aernouts, J. Manca, L. Lutsen, D. J. Vanderzande, W. Maes. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 587-593.
- [170] X. G. Guo, H. Xin, F. S. Kim, A. D. T. Liyanage, S. A. Jenekhe, M. D. Watson. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 269-277.
- [171] H. Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 371-375.
- [172] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 367-370.
- [173] R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 768-770.
- [174] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16144-16145.
- [175] B. C. Schroeder, Z. G. Huang, R. S. Ashraf, J. Smith, P. D'Angelo, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 1663-1670.
- [176] J. Y. Wang, S. K. Hau, H. L. Yip, J. A. Davies, K. S. Chen, Y. Zhang, Y. Sun, A. K. Y. Jen. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 765-767.
- [177] Y. Zhang, J. Y. Zou, H. L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, K. S. Chen, O. Acton, A. K. Y. Jen. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 3895-3902.
- [178] L. Q. Yang, H. X. Zhou, W. You. *J. Phys. Chem C*, **2010**, *114*, 16793-16800.
- [179] T. T. Steckler, X. Zhang, J. Hwang, R. Honeyager, S. Ohira, X. H. Zhang, A. Grant, S. Ellinger, S. A. Odom, D. Sweat, D. B. Tanner, A. G. Rinzler, S. Barlow, J. L.

- Bredas, B. Kippelen, S. R. Marder, J. R. Reynolds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2824-2826.
- [180] J. E. Donaghey, R. S. Ashraf, Y. Kim, Z. G. Huang, C. B. Nielsen, W. M. Zhang, B. Schroeder, C. R. G. Grenier, C. T. Brown, P. D'Angelo, J. Smith, S. Watkins, K. Song, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, C. K. Williams, I. McCulloch. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18744-18752.
- [181] A. V. Patil, W. H. Lee, E. Lee, K. Kim, I. N. Kang, S. H. Lee. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1238-1241.
- [182] S. Y. Ku, C. D. Liman, D. J. Burke, N. D. Treat, J. E. Cochran, E. Amir, L. A. Perez, M. L. Chabiny, C. J. Hawker. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9533-9538.
- [183] A. V. Patil, W. H. Lee, K. Kim, H. Park, I. N. Kang, S. H. Lee. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2907-2916.
- [184] M. Shahid, R. S. Ashraf, Z. G. Huang, A. J. Kronemeijer, T. McCarthy-Ward, I. McCulloch, J. R. Durrant, H. Sirringhaus, M. Heeney. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 12817-12823.
- [185] J. Kim, A. R. Han, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 3464-3472.
- [186] Z. P. Fei, M. Shahid, N. Yaacobi-Gross, S. Rossbauer, H. L. Zhong, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, M. Heeney. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11130-11132.
- [187] Z. P. Fei, R. S. Ashraf, Z. G. Huang, J. Smith, R. J. Kline, P. D'Angelo, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch, M. Heeney. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2955-2957.
- [188] R. K. Cheedarala, G. H. Kim, S. Cho, J. Lee, J. Kim, H. K. Song, J. Y. Kim, C. Yang. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 843-850.
- [189] Q. D. Zheng, S. C. Chen, B. Zhang, L. X. Wang, C. Q. Tang, H. E. Katz. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 324-327.
- [190] Y. Deng, Y. Chen, X. Zhang, H. Tian, C. Bao, D. Yan, Y. Geng, F. Wang. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 8621-8627.
- [191] H. Bronstein, R. S. Ashraf, Y. J. Kim, A. J. P. White, T. Anthopoulos, K. Song, D. James, W. M. Zhang, I. McCulloch. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2011**, *32*, 1664-1668.
- [192] Y. X. Xu, C. C. Chueh, H. L. Yip, F. Z. Ding, Y. X. Li, C. Z. Li, X. Li, W. C. Chen, A. K. Y. Jen. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6356-6361.
- [193] Y. L. Chen, C. Y. Chang, Y. J. Cheng, C. S. Hsu. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 3964-3971.
- [194] H. H. Chang, C. E. Tsai, Y. Y. Lai, D. Y. Chiou, S. L. Hsu, C. S. Hsu, Y. J. Cheng. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9282-9291.
- [195] X. Guo, S. H. Wang, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6062-6065.
- [196] I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya. *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 437-440.
- [197] T. Umeda, D. Kumaki, S. Tokito. *J. Appl. Phys.*, **2009**, *105*, 024516.

- [198] S. R. Sanjaykumar, S. Badgujar, C. E. Song, W. S. Shin, S. J. Moon, I. N. Kang, J. Lee, S. Cho, S. K. Lee, J. C. Lee. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6938-6945.
- [199] Y. Jiang, J. G. Mei, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. A. Bao. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7286-7288.
- [200] J. S. Wu, C. T. Lin, C. L. Wang, Y. J. Cheng, C. S. Hsu. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 2391-2399.
- [201] J. Fan, J.D. Yuen, W. Cui, J. Seifter, A. R. Mohebbi, M. Wang, H. Zhou, A. Heeger, F. Wudl. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6164-6168.
- [202] I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, K. Takimiya. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3498-3507.
- [203] B. Fu, J. Baltazar, Z. Hu, A. T. Chien, S. Kumar, C. L. Henderson, D. M. Collard, E. Reichmanis. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 4123-4133.
- [204] J. D. Yuen, R. Kumar, J. Seifter, S. Valouch, D. Zakhidov, D. Moses, U. Lemmer, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19602-19605.
- [205] G. Kim, H. R. Yeom, S. Cho, J. H. Seo, J. Y. Kim, C. Yang. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1847-1857.
- [206] C. L. Donley, J. Zaumseil, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, R. H. Friend, J.-S. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12890-12899.
- [207] M. X. Chen, E. Perzon, N. Robisson, S. K. M. Jonsson, M. R. Andersson, M. Fahlman, M. Berggren. *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 233-236.
- [208] M. Chen, X. Crispin, E. Perzon, M. R. Andersson, T. Pullerits, M. Andersson, O. Inganäs, M. Berggren. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 252105.
- [209] I. Osaka, G. Sauve, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 4160-4165.
- [210] S. Ando, J.-i. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5336-5337.
- [211] M. Mamada, J.-i. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5404-5409.
- [212] I. Osaka, R. Zhang, G. Sauve, D.-M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2521-2529.
- [213] J. Y. Liu, R. Zhang, I. Osaka, S. Mishra, A. E. Javier, D. M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3427-3434.
- [214] H. A. Becerril, N. Miyaki, M. L. Tang, R. Mondal, Y. S. Sun, A. C. Mayer, J. E. Parmer, M. D. McGehee, Z. N. Bao. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 591-593.
- [215] R. Mondal, N. Miyaki, H. A. Becerril, J. E. Norton, J. Parmer, A. C. Mayer, M. L. Tang, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, Z. Bao. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3618-3628.
- [216] C. Yang, S. Cho, R. C. Chiechi, W. Walker, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16524-16526.
- [217] J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476-13477.
- [218] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9679-9694.

- [219] X. G. Guo, M. D. Watson. *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5333-5336.
- [220] K. Nakabayashi, H. Mori. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9618-9625.
- [221] M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6348-6352.
- [222] Y. J. Hwang, G. Q. Ren, N. M. Murari, S. A. Jenekhe. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9056-9062.
- [223] G. L. Dai, J. J. Chang, J. S. Wu, C. Y. Chi. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 21201-21209.
- [224] W. Y. Zhou, Y. G. Wen, L. C. Ma, Y. Q. Liu, X. W. Zhan. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 4115-4121.
- [225] X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7246-7247.
- [226] Z. C. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8-9.
- [227] E. J. Zhou, J. Z. Cong, Q. S. Wei, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2799-2803.
- [228] B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, *6*, 830-845.
- [229] H. J. Chen, Y. L. Guo, G. Yu, Y. Zhao, J. Zhang, D. Gao, H. T. Liu, Y. Q. Liu. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4618-4622.
- [230] I. Kang, T. K. An, J.-a Hong, H. J. Yun, R. Kim, D. S. Chung, C. E. Park, Y. H. Kim, S. K. Kwon. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 524-528.
- [231] C. Kanimozhi, N. Yaacobi-Gross, K. W. Chou, A. Amassian, T. D. Anthopoulos, S. Patil. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16532-16535.
- [232] J. Lee, A. R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 4128-4138.
- [233] J. G. Mei, D. H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. A. Bao. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20130-20133.
- [234] J. Lee, A. R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20713-20721.
- [235] C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547-15549.
- [236] P. Sonar, T. J. Hab, A. Dodabalapur. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1588-1590.
- [237] A. J. Kronemeijer, E. Gili, M. Shahid, J. Rivnay, A. Salleo, M. Heeney, H. Sirringhaus. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1558-1565.
- [238] R. Stalder, J. G. Mei, J. R. Reynolds. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8348-8352.
- [239] T. Lei, Y. Cao, Y. L. Fan, C. J. Liu, S. C. Yuan, J. Pei. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6099-6101.
- [240] T. Lei, J. H. Dou, J. Pei. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6457-6461.
- [241] T. Lei, J. H. Dou, Z. J. Ma, C. H. Yao, C. J. Liu, J. Y. Wang, J. Pei. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20025-20028.
- [242] G. W. P. Van Pruissen, F. Gholamrezaie, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 20387-20393.

- [243] Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamoto, S. Seki. *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 484-494.
- [244] a) S.-B. Lei, K. Deng, Y.-L. Yang, Q.-D. Zeng, C. Wang, Z. Ma, P. Wang, Y. Zhou, Q.-L. Fan, W. Huang. *Macromolecules*, **2007**, *40* (13), 4552-4560. b) J. L. Lowe, D. A. Peak, T. I. Watkins. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3286-3292.
- [245] a) C.-Z. Zhou, T. Liu, J.-M. Xu, Z.-K. Chen. *Macromolecules*, **2003**, *36* (5), 1457-1464. b) C. Weder, M. S. Wrighton. *Macromolecules*, **1996**, *29* (15), 5157-5165.
- [246] C. Xue, F. T. Luo. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 6285-6294.
- [247] C. J. Wu, C. Xue, Y. M. Kuo, F. T. Luo. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 4735-4741.
- [248] a) W. Tang, L. Ke, L. Tan, T. Lin, T. Kietzke, Z.-K. Chen. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6164-6171. b) S. Beaupre, M. Ranger, M. Leclerc. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 1013-1018.
- [249] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meier. *J. Mol. Struct.*, **2000**, *521*, 285-301.
- [250] S. Gronowitz. *Acta Chem. Scand.*, **1959**, *13*, 1045-1046.
- [251] a) Y. Xie, B.-M. Wu, F. Xue, S.-C. Ng, T. C. W. Mak, T. S. Andy Hor. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3988-3995. b) S.-O. Lawesson. *Ark. Kemi.* **1957**, *11*, 317-322.
- [252] D. Caras-Quintero, P. Bäuerle. *Chem. Commun.*, **2004**, *8*, 926-927.
- [253] P. H. Aubert, M. Knipper, L. Groenendaal, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4087-4098.
- [254] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536-6542.
- [255] a) R. Chinchilla, C. Najera. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(10), 5084-5121. b) M. Garcia-Melchor, A. A. C. Braga, A. Lledos, G. Ujaque, F. Maseras. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*(11), 2626-2634. c) A. M. Thomas, A. Sujatha, G. Anilkumar. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 21688-21698. d) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara. *Tetrahedron Letters*, **1975**, *16* (50), 4467-4470.
- [256] L.-H. Zou, A. J. Johansson, E. Zuidema, C. Bolm. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 8144-8152.
- [257] R. Chinchilla, C. Najera. *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (3), 874-922.
- [258] a) N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.*, **1995**, *95* (7), 2457-2483. b) A. Suzuki. *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, *63* (3), 419-422. c) A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147-168. d) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 9633-9695. e) A. O. Aliprantis, J. W. Canary. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116* (15), 6985-6986. f) H. C. Brown, A. Suzuki. "Organic Syntheses via Boranes", Vol. 3, Aldrich, **2003**.
- [259] a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki. *Tetrahedron Letters*, **1979**, *20* (36), 3437-3440. b) N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Comm.*, **1979**, *19*, 866-867.
- [260] A. L. Casado, P. Espinet. *Organometallics*, **1998**, *17* (5), 954-959.
- [261] K. László, B. Czako. "Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis". Elsevier Academic Press., **2005** (ISBN: 978-0124297852).

- [262] R. Ponce Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8440-8452.
- [263] T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *104*, 237-255.
- [264] C.-C. Wang, Y. Gao, A. P. Shreve, C. Zhong, L. Wang, K. Mudalige, H.-L. Wang, M. Cotlet. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 16110-16117.
- [265] F. Brustolin, F. Goldoni, E. W. Meijer, N. A. J. M. Sommerdijk. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1054-1059.
- [266] D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, R. Seeber, F. Goldoni, M. Affronte, F. Nava. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1390-1397.
- [267] A. B. Koren, M. D. Curtis, J. W. Kampf. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1519-1522.
- [268] A. Viinikanoja, S. Areva, N. Kocharova, T. Ääritalo, M. Vuorinen, A. Savunen, J. Kankare, J. Lukkari. *Langmuir*, **2006**, *22*, 6078-6086.
- [269] Y. Wang, W. B. Euler, B. L. Lucht. *Chem. Commun.*, **2004**, 686-687.
- [270] K. Zhao, L. Xue, J. Liu, X. Gao, S. Wu, Y. Han, Y. Geng. *Langmuir*, **2009**, *26*, 471-477.
- [271] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7038-7043.
- [272] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1491-1546.
- [273] C. Roux, M. Leclerc. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 620-624.
- [274] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman. *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7512-7515. b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176-2179.
- [275] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652.
- [276] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789.
- [277] M. J. Frisch et al., *Gaussian 09*, revisión C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [278] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3654-3665.
- [279] P. C. Hariharan, J. A. Pople. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213-222.
- [280] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257-2261.
- [281] H. Cao, J. Ma, G. Zhang, Y. Jiang. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1123-1130.
- [282] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3448-3481.
- [283] R. Pino, G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 8113-8119.
- [284] R. Dovesi, V. R. S. C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, "CRYSTAL09 User's Manual". Università di Torino. Torino, Italy, **2003**.
- [285] D. D. Johnson. *Phys. Rev B*, **1988**, *38*, 12807-12813.
- [286] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, *78*, 013705.

- [287] R. Ponce Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 532-543.
- [288] H.-Y. Wang, J. Gao, L.-J. Gu, J.-H. Wan, W. Wei, F. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5875-5885.
- [289] a) X. Chen, B. Liu, Y. Zou, W. Tang, Y. Li, D. Xiao. *RSC Advances*, **2012**, *2*, 7439-7448. b) J. A. Crayston, A. Iraqi, P. Mallon, J. C. Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, *9*, 1589-1595.
- [290] C. Gálvez, F. García, J. García, J. Soldevila. *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, *23*, 1103-1108.
- [291] D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2133-2143.
- [292] K. Tae Eui, C. Han-Hee, C. Chul-Hee, K. Ki-Hyun, K. Hyunbum, L. Myounghee, L. Sunae, K. BongSoo, I. Chan, J. K. Bumjoon. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 861-868.
- [293] a) Q. Zhang, J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5065-5066. b) M. Pomerantz, H. Yang, Y. Cheng. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5706-5708. c) E. Campaigne, R. C. Bourgeois. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 2445-2447.
- [294] a) S. Stas, S. Sergeyev, Y. H. Geerts. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1837-1845. b) B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaure, J. Cornil, R. Gómez Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeyev. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2789-2797.
- [295] a) J. McMurtry (2004). «Aminas». *Química Orgánica* (sexta edición). Thompson. p. 905. b) M. S. Gibson, R.W. Bradshaw. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, *7* (12), 919-930. c) "Siegmund Gabriel. A. Persönlicher Teil", J. Colman, A. Albert. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A*, **1926**, *59* (2), 7. d) S. Gabriel. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1887**, *20* (2), 2224-2236.
- [296] X. Guo, R. Ponce Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13685-13697.
- [297] S. Ulmschneider, M. Negri, M. Voets, R. W. Hartmann. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 25-30.
- [298] a) L. Zhang, D. Duan, Y. Liu, C. Ge, X. Cui, J. Sun, J. Fang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 226-233. b) M. Dong, Y. W. Wang, Y. Peng. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5310-5313.
- [299] a) M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2208-2212. b) M. S. Alexiou, J. H. P. Tyman. *J. Chem. Res. (S)*, **2001**, *2*, 59-61.
- [300] J.-Y. Li, C.-Y. Chen, C.-P. Lee, S.-C. Chen, T.-H. Lin, H.-H. Tsai, K.-C. Ho, C.-G. Wu. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 5454-5457.
- [301] a) J. F. Hartwig: "Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis"; University Science Books: New York, **2010**. b) D. Milstein, J. K. Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3636-3638. c) J. K. Stille. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 508-524. d) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Letters*, **1977**, *6*, 301-302. e) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Lett.*, **1977**, 1423-1424. f) P. Espinet, A. M. Echavarren. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4704-4734.
- [302] R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, D. Gosztola. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5563-5567.

- [303] D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9073-9076.
- [304] L. Wen, J. P. Nietfeld, C. M. Amb, S. C. Rasmussen. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8529-8536.
- [305] H. Li, F. Sunjoo Kim, G. Ren, S. A. Jenekhe. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14920-14923.
- [306] R. Ponce Ortiz, H. Herrera, M. J. Mancheño, C. Seoane, J. L. Segura, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 12458-12467.
- [307] A. Sastre, M. A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenaut, J. Zyss, I. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 9773-9777.
- [308] M. Malagoli, J. L. Brédas. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 327, 13-17.
- [309] M. C. Ruiz Delgado, E.-G. Kim, D. A. da Silve Filho, J.-L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3375-3387.
- [310] a) R. D. McCullough. *Adv. Mater.*, **1998**, 110, 93-116. b) É. Naudin, N. E. El Mehdi, C. Soucy, L. Breau, D. Bélanger. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 634-642. c) K. Sugiyasu, Y. Honsho, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (42), 14754-14756.
- [311] B. Xu, S. Holdcroft. *Macromolecules*, **1993**, 26, 4457-4460.
- [312] G. A. Crosby, J. N. Demas. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75 (8), 991-1024.
- [313] C. A. Parker, W. T. Rees. *Analyst*, **1960**, 85, 587-600.
- [314] R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. Lopez Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 5023-5039.
- [315] M. Dal Colle, C. Cova, G. Distefano, D. Jones, A. Modelli, N. Comisso. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 2828-2835.
- [316] M.-H. Yoon, S. A. Di Benedetto, M. T. Russell, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4864-4881.
- [317] a) T. F. Otero, J. Arias-Pardilla, H. Herrera, J. L. Segura, C. Seoane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 16513-16515. b) T. Hallam, M.-J. Lee, N. Zhao, I. Nandhakumar, M. Kemerink, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, 256803. c) M. Pranaitis, A. Sakavičius, V. Janonis, V. Kažukauskas. *J. Appl. Phys.*, **2013**, 113, 013104. d) A. Kadashchuk, R. Schmechel, H. von Seggern. *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 024101.
- [318] C. Castiglioni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, M. Gussoni. *Solid State Commun.*, **1988**, 65, 625-630.
- [319] G. Zerbi, M. Veronelli, S. Martina, A.-D. Schleter, G. Wegner. *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 385-388.
- [320] R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya, T. Otsubo. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057-9061; *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 9215-9219.
- [321] S. M. Sze, M.-K. Lee. "Semiconductor Devices: Physics and Technology", 3rd ed., Wiley, New York, **2012**.

- [322] R. Ponce Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 205-239.
- [323] Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 53-65.
- [324] G. Horowitz. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1946-1962.
- [325] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372-1377.
- [326] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971-5004.
- [327] H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramaniam, S. A. Jenekhe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5513-5517; *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5623-5627.
- [328] B. C. Schroeder, S. Rossbauer, R. J. Kline, L. Biniek, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, I. McCulloch, C. B. Nielsen. *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2883-2890.
- [329] a) C. B. Nielsen, T. Bjornholm. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3381-3384. b) D. W. H. MacDowell, J. C. Wisowaty. *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 1712-1717.
- [330] K.-Y. Tserng, L. Bauer. *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 172-175.
- [331] A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, F. Afshar Taromi. *Dyes and Pigments*, **2006**, *69*, 79-92.
- [332] a) L. A. Jones, C. T. Joyner, H. K. Kim, R. A. Kyff. *Can. J. Chem.*, **1970**, *48*, 3132-3135. b) I. Honda, M. Okazaki. *J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan*, **1950**, *7*, 25.
- [333] R. Mazingo, S. A. Harris, D. E. Wolf, C. E. Hoffhine, N. R. Easton, K. Folkers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 2092-2095.
- [334] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi. *Science*, **2005**, *310*, 1166-1170.
- [335] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8826-8830.
- [336] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H. C. zur Loye, J. J. Lavigne. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 5296-5301.
- [337] E. L. Spitler, W. R. Dichtel. *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 672-677.
- [338] R. W. Tilford, S. J. Mugavero, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2741-2743.
- [339] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *Science*, **2007**, *316*, 268-272.
- [340] J. X. Jiang, A. I. Cooper. *Top. Curr. Chem.*, **2010**, *293*, 1-33.
- [341] D. N. Bunck, W. R. Dichtel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1885-1889.
- [342] P. Payamyar, B. T. King, H. C. Öttinger, A. D. Schlüter. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 18-34.
- [343] D. Rodríguez-San-Miguel, P. Amo-Ochoa, F. Zamora. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 4113-4127.
- [344] J. W. Colson, W. R. Dichtel. *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 453-465.
- [345] X. Feng, X. Ding, D. Jiang. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 6010-6022.
- [346] X. Zou, H. Ren, G. Zhu. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3925-3936.
- [347] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 3959-4015.
- [348] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 530-563.

- [349] S.-Y. Ding, W. Wang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 548-568.
- [350] A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12914-12915.
- [351] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7710-7720.
- [352] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4570-4571.
- [353] H. Furukawa, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8875-8883.
- [354] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 235-238.
- [355] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 3450-3453.
- [356] E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, W. R. Dichtel. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1588-1593.
- [357] S. Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W. G. Song, C. Y. Su, W. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19816-19822.
- [358] X. A. Feng, L. Chen, Y. P. Dong, D. L. Jiang. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1979-1981.
- [359] B. J. Smith, A. C. Overholts, N. Hwang, W. R. Dichtel. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3690-3693.
- [360] a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 898-952. b) Yinghua Jin, Chao Yu, Ryan J. Denman, Wei Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6634-6654.
- [361] W. Liu, X. Luo, Y. Bao, Y. P. Liu, G.-H. Ning, I. Abdelwahab, L. Li, C. T. Nai, Z. G. Hu, D. Zhao, B. Liu, S. Y. Quek, K. P. Loh. *Nat. Chem.*, **2017**, publicado online (doi:10.1038/nchem.2696).
- [362] P. J. Waller, F. Gandara, O. M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 3053-3063.
- [363] Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R.B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, S. Qiu, Y. Yan. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4503.
- [364] D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest. *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 830-834.
- [365] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3770-3774.
- [366] Y. Li, R. T. Yang. *AIChE J.*, **2008**, 54, 269-279.
- [367] L. M. Lanni, R. W. Tilford, M. Bharathy, J. J. Lavigne. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13975-13983.
- [368] K. T. Jackson, T. E. Reich, Hani M. El-Kaderi. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8823-8825.
- [369] M. E. Belowich, J. F. Stoddart. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2003-2024.
- [370] X. Chen, M. Addicoat, E. Jin, L. Zhai, H. Xu, N. Huang, Z. Guo, L. Liu, S. Irlé, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 3241-3247.
- [371] D. B. Shinde, S. Kandambeth, P. Pachfule, R. R. Kumar, R. Banerjee. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 310-313.

- [372] S. Kandambeth, D. B. Shinde, M. K. Panda, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 13052-13056.
- [373] S. Kandambeth, V. Venkatesh, D. B. Shinde, S. Kumari, A. Halder, S. Verma, R. Banerjee. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6786.
- [374] Z. Kahveci, T. Islamoglu, G. A. Shar, R. Ding, H. M. El-Kaderi. *CrystEngComm*, **2013**, 15, 1524-1527.
- [375] X. Chen, M. Addicoat, S. Irle, A. Nagai, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 546-549.
- [376] H. Xu, J. Gao, D. L. Jiang. *Nat. Chem.*, **2015**, 7, 905-912.
- [377] B. Lukose, A. Kuc, T. Heine. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 2388-2392.
- [378] J. R. Song, J. Sun, J. Liu, Z. T. Huang, Q. Y. Zheng. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 788-791.
- [379] E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, W. R. Dichtel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19416-19421.
- [380] S. Dalapati, M. Addicoat, S. Jin, T. Sakurai, J. Gao, H. Xu, S. Irle, S. Seki, D. Jiang. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7786.
- [381] T. Y. Zhou, S. Q. Xu, Q. Wen, Z. F. Pang, X. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15885-15888.
- [382] Y. B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gandara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16336-16339.
- [383] Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. Yan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2878-2882.
- [384] Y. Z. Liu, Y. H. Ma, Y. B. Zhao, X. X. Sun, F. Gandara, H. Furukawa, Z. Liu, H. Y. Zhu, C. H. Zhu, K. Suenaga, P. Oleynikov, A. S. Alshammari, X. Zhang, O. Terasaki, O. M. Yaghi. *Science*, **2016**, 351, 365-369.
- [385] T. Shiraki, G. Kim, N. Nakashima. *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 1488-1490.
- [386] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora. *Nanoscale*, **2011**, 3, 20-30.
- [387] H. Zhang. *ACS Nano*, **2015**, 9, 9451-9469.
- [388] I. Berlanga, M. L. Ruiz-Gonzalez, J. M. Gonzalez-Calbet, J. L. G. Fierro, R. Mas-Balleste, F. Zamora. *Small*, **2011**, 7, 1207-1211.
- [389] I. Berlanga, R. Mas-Balleste, F. Zamora. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7976-7978.
- [390] D. N. Bunck, W. R. Dichtel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14952-14955.
- [391] A. Gourdon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6950-6953.
- [392] H. Liang, Y. He, Y. Ye, X. Xu, F. Cheng, W. Sun, X. Shao, Y. Wang, J. Li, K. Wu. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2959-2979.
- [393] J. Greenwood, C. J. Baddeley. *Langmuir*, **2013**, 29, 653-657.
- [394] R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski and M. Kunitake, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, 14, 2211-2216.
- [395] L. R. Xu, X. Zhou, Y. X. Yu, W. Q. Tian, J. Ma, S. B. Lei. *ACS Nano*, **2013**, 7, 8066-8073.

- [396] X. H. Liu, C. Z. Guan, S. Y. Ding, W. Wang, H. J. Yan, D. Wang, L. J. Wan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10470-10474.
- [397] J. Y. Yue, X. H. Liu, B. Sun, D. Wang. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 14318-14321.
- [398] L. Xu, X. Zhou, W. Q. Tian, T. Gao, Y. F. Zhang, S. Lei, Z. F. Liu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9564-9568.
- [399] Z. Zha, L. Xu, Z. Wang, X. Li, Q. Pan, P. Hu, S. Lei. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 17837-17843.
- [400] P. Wang, M. Kang, S. Sun, Q. Liu, Z. Zhang, S. Fang. *Chin. J. Chem.*, **2014**, *32*, 838-843.
- [401] S. L. Cai, Y. B. Zhang, A. B. Pun, B. He, J. H. Yang, F. M. Toma, I. D. Sharp, O. M. Yaghi, J. Fan, S. R. Zheng, W. G. Zhang, Y. Liu. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4693-4700.
- [402] a) X. Chen, N. Huang, J. Gao, H. Xu, F. Xu, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6161-6163. b) K. Nomura, S. Zhang. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2342-2362.
- [403] N. Huang, R. Krishna, D. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7079-7082.
- [404] N. Huang, X. Chen, R. Krishna, D. Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2986-2990.
- [405] H. Hoppe, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1924-1945.
- [406] G. Li, R. Zhu, Y. Yang. *Nat. Photonics*, **2012**, *6*, 153-161.
- [407] T. A. Makal, J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7761-7779.
- [408] A. G. Slater, A. I. Cooper. *Science*, **2015**, *348*, 988-990.
- [409] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 782-835.
- [410] R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 703-723.
- [411] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 869-932.
- [412] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. R. Long. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724-781.
- [413] Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna, J. R. Long. *Science*, **2013**, *340*, 960-964.
- [414] K. A. Cychoz, R. Ahmad, A. J. Matzger. *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 293-302.
- [415] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim. *Nature*, **2003**, *423*, 705-714.
- [416] J. L. Mendoza-Cortes, S. S. Han, W. A. Goddard. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 1621-1631.
- [417] R. Babarao, R. Custelcean, B. P. Hay, D. E. Jiang. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 5349-5356.
- [418] D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9240-9245.
- [419] W. Li, Y. Pang, J. Zhang. *J. Mol. Model.*, **2014**, *20*, 2346.
- [420] M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, Z. Kahveci, T. E. Reich, R. S. Ding, H. M. El-Kaderi. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 3324-3328.
- [421] Y. H. Jin, Y. L. Zhu, W. Zhang. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 1484-1499.
- [422] T. Burchell, M. Rogers. *SAE Tech. Pap. Ser.*, **2000**, 01-2205.

- [423] S. Amirjalayer, R. Q. Snurr, R. Schmid. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 4921-4929.
- [424] Q. Gao, L. Bai, X. Zhang, P. Wang, P. Li, Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao. *Chin. J. Chem.*, **2015**, *33*, 90-94.
- [425] Y. Zhu, H. Long, W. Zhang. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1630-1635.
- [426] S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, S. Takahashi, S. Irle, T. Nakamura, D. Jiang. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 4505-4511.
- [427] Y. Du, K. M. Mao, P. Kamakoti, P. Ravikovitch, C. Paur, S. Cundy, Q. C. Li, D. Calabro. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4606-4608.
- [428] A. Corma. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2373-2420.
- [429] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4606-4655.
- [430] A. Thomas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8328-8344.
- [431] G. Singh, P. A. Singh, A. K. Sen, K. Singha, S. N. Dubeya, R. N. Handa, J. Choi. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2002**, *32*, 171-187.
- [432] F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia. *J. Catal.*, **2007**, *250*, 294-298.
- [433] Y. Hou, X. Zhang, J. Sun, S. Lin, D. Qi, R. Hong, D. Li, X. Xiao, J. Jiang. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *214*, 108-114.
- [434] R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8900-8904.
- [435] S. Lin, Y. Hou, X. Deng, H. Wang, S. Sun, X. Zhang. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 41017-41024.
- [436] E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 981-988.
- [437] H. Xu, X. Chen, J. Gao, J. Lin, M. Addicoat, S. Irle, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1292-1294.
- [438] W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 580-591.
- [439] D. W. C. MacMillan. *Nature*, **2008**, *455*, 304-308.
- [440] M. Juhl, D. Tanner. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2983-2992.
- [441] Y. Wu, H. Xu, X. Chen, J. Gao, D. Jiang. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 10096-10098.
- [442] C. Janiak. *Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.
- [443] W. Gao, X. Sun, H. Niu, X. Song, K. Li, H. Gao, W. Zhang, J. Yu, M. Jia. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *213*, 59-67.
- [444] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233-234*, 351-371.
- [445] W. Spiller, H. Kliesch, D. Wöhrle, S. Hackbarth, B. Röder, G. Schnurpfeil. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1998**, *2*, 145-158.
- [446] W. Ma, P. Yu, T. Ohsaka, L. Mao. *Electrochem. Commun.*, **2015**, *52*, 53-57.
- [447] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Saveant. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2423-2436.
- [448] S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang. *Science*, **2015**, *349*, 1208-1213.
- [449] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi. *Science*, **2010**, *327*, 846-850.
- [450] M. Dogru, T. Bein. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5531-5546.

- [451] J. L. Segura, F. Giacalone, R. Gomez, N. Martin, D. M. Guldi, C. P. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D. Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. S. Sariciftci and F. Padinger, *Mater. Sci. Eng., C: Biomimetic Supramol. Syst.*, **2005**, *25*, 835-842.
- [452] M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2920-2924.
- [453] S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4094-4097.
- [454] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. *Science*, **1992**, *258*, 1474-1476.
- [455] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*, **1995**, *270*, 1789-1791.
- [456] D. Braga, G. Horowitz. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1473-1486.
- [457] L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. Dong, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9806-9809.
- [458] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926-952.
- [459] J. L. Segura, N. Martin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372-1409.
- [460] G. H. V. Bertrand, V. K. Michaelis, T.-C. Ong, R. G. Griffin, M. Dincă. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2013**, *110*, 4923-4928.
- [461] S. B. Jin, T. Sakurai, T. Kowalczyk, S. Dalapati, F. Xu, H. Wei, X. Chen, J. Gao, S. Seki, S. Irle, D. L. Jiang. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14608-14613.
- [462] L. Mai, X. Tian, X. Xu, L. Chang, L. Xu. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11828-11862.
- [463] F. Béguin, E. Frąckowiak. "Supercapacitors: Materials, Systems and Applications", John Wiley & Sons, **2013**.
- [464] W. Huang, Y. Jiang, X. Li, X. Li, J. Wang, Q. Wu, X. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 8845-8849.
- [465] Z. Wang, J. Liu, X. Chen, J. Wan, Y. Qian. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 160-163.
- [466] M. Ziółek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 124518.
- [467] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principles of instrumental analysis". Belmont, USA: Thomson Brooks/cole, **2007**.
- [468] G. Socrates, "Infrared and Raman characteristics group frequencies". New York, USA: Wiley, **2001**.
- [469] F. A. Bovey, L. Jelinski, P. A. Mirau, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". Academic Press, New York, **1988**.
- [470] Atta-ur-Rahman. "Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles". Springer-Verlag, New York, **1986**.
- [471] R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". New York: John Wiley & Sons, Inc, **1989**.
- [472] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon, Oxford, **1987**.

- [473] D. Pranitha, N. Parthiban, D. Sathis Kumar, G. Somsubhra, D. Banji, Saikiran, *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, **2011**, 4(4), 9-14.
- [474] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3096-3129.
- [475] R. E. Hoffman. *J. Magn. Reson.*, **2003**, 163, 325-331.
- [476] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess. "*Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*", Academic Press, London 1994, XVIII.
- [477] M. Mehring, "*Principles of High Resolution NMR in Solids*", Springer, Berlin **1983**.
- [478] R. Freeman, "*A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance*", Longman Scientific & Technical, Essex, England, **1988**.
- [479] M. H. Levitt, "*Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*", Wiley, Chichester, United Kingdom, **2001**.
- [480] D. L. Bryce, G. M. Bernard, M. Gee, M. D. Lumsden, K. Eichele, R. E. Wasylishen. *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, **2001**, 46, 46-82.
- [481] a) A. W. Coats, J. P. Redfern. *Analyst*, **1963**, 88, 906-924. b) R. J. W. McLaughlin. *Phys. Methods Determinative Mineral*, **1967**, 405-44.
- [482] Nobel Foundation (ed.). «The Nobel Prize in Physics 1914» (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/index.html). Nobel Foundation (ed.). «The Nobel Prize in Physics 1915» (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/index.html).
- [483] Hammond, Christopher. "*The basics of crystallography and diffraction*". New York; Oxford: Oxford University Press, **2012**.
- [484] J. B. Polonio, "*Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones*". Madrid. Pirámide, D.L. **1981**.
- [485] G. H. Stout, L. H. Jensen, "*X-ray structure determination-A practical guide*". John Wiley & sons (2nd edition), **1989**.
- [486] J. Drenth, "*Principles of protein x-ray crystallography*". Springer (2nd edition), **1999**.
- [487] J. R. Helliwell, "*Macromolecular crystallography with synchrotron radiation*". Cambridge University Press, **1992**.
- [488] O. Glatter, O. Kratky. "*Small Angle X-ray Scattering*". New York: Academic Press, **1982**.
- [489] E. M. Pérez Monserrat, "*Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX)*". En: La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio. Madrid: Programa Geomateriales, **2012**. p. 23-30.
- [490] David B. Williams, C. B. Carter, "*Transmission Electron Microscopy*". Springer, **2009**.
- [491] R. F. Egerton, "*Physical principles of electron microscopy*". Springer, **2005**.
- [492] J. C. H. Spence, "*Experimental high-resolution electron microscopy*". New York: Oxford U. Press, 4th Ed., **2013**.

- [493] J. Goldstein. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Springer, **2003**.
- [494] R. F. Egerton, "Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope". Springer US, 3rd Ed., **2011**.
- [495] P. E. Batson, N. Dellby, O. L. Krivanek. *Nature*, **2002**, 418, 617-620.
- [496] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides Jr., S. J. Pennycook. *Science*, **2004**, 305, 1741.
- [497] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", 3rd Edition, Springer, **2007**.
- [498] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland. "Electron Microscopy and Analysis", 3rd Edition, CRC Press, **2000**.
- [499] a) G. D. Danilatos, "Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy". Advances in Electronics and Electron Physics, Academic Press, **1988**, 71, 109-250. b) G. D. Danilatos, *J. Microscopy*, **1986**, 142, 317-325. c) G. D. Danilatos, *Microchimica Acta.*, **1994**, 114/115, 143-155.
- [500] a) R. A. Fleck, B. M. Humbel. "Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy", RMS - Royal Microscopical Society, John Wiley and Sons Ltd., **2016**. b) H. Schatten, J. B. Pawley. "Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy". Springer, New York, **2008**. c) J. Pawley, *Scanning*, **1997**, 19(5), 324-36.
- [501] G. Rodríguez Crespo. "Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), modos de operación y aplicaciones". ICTP, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC, **2013**.
- [502] E. Meyer. *Prog. Surf. Sci.*, **1992**, 41(1), 3-49.
- [503] E. A. López, S. D. Solares, "El microscopio de fuerzas atómicas: Métodos y aplicaciones". *Revista de la Universidad del Valle de Guatemala*, **2014**, 28, 14-23.
- [504] www.nanoscience.com.
- [505] G. Julius Vancso, H. Schönherr. "Scanning Force Microscopy of Polymers". Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [506] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, 290, L688.
- [507] D. Sarid, "Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces", Oxford University Press, New York, **1991**.
- [508] D. Klinov, S. Magonov. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 2697-2699.
- [509] D. M. Eigler, E. K. Schweizer. *Nature*, **1990**, 344, 524-526.
- [510] H. Kaiser. *Wied. Ann.*, **1881**, 14, 451.
- [511] J. W. McBain. *Phys. Chem.*, **1909**, 38, 471.
- [512] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications", 2nd Edition, Elsevier, **2012**.
- [513] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids", San Diego, Academic Press, **1999**, p.19.

- [514] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-321.
- [515] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
- [516] L. D. Gelb, K. E. Bubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak. *Rep. Prog. Phys.*, **1999**, 62, 1573-1659.
- [517] P. J. M. Carrot, K. S. W. Sing. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1835-1840.
- [518] W. D. Machin, R. J. Murdey, "Characterization of Porous Solids IV". The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, p. 122.
- [519] a) M. Cavallini, F. Biscarini. *Nano Lett.*, **2003**, 3(9), 1269-1271. b) M. Cavallini, D. Gentili, P. Greco, F. Valle, F. Biscarini. *Nature Protocols*, **2012**, 7, 1668-1676.
- [520] Y. Xia, G. M. Whitesides. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 153-84.
- [521] M. Cavallini, C. Albonetti, F. Biscarini. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1043-1053.
- [522] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour. *Adv. Mater. (Weinheim, Alemania)*, **2010**, 22(6), 673-685.
- [523] L. Occhipinti, M. La Rosa, G. Rizzotto. *Proc. of SPIE*, **2008**, 7054, 70540S.
- [524] T. Sekitani, T. Someya. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(20), 2228-2246.
- [525] J. Yeo, S. Hong, D. Lee, N. Hotz, M.-T. Lee, C. P. Grigoropoulos, S. H. Ko. *PLoS ONE*, **2012**, 7(8), e42315.
- [526] M. Bale, J. C. Carter, C. J. Creighton, H. J. Gregory, P. H. Lyon, P. Ng, L. Webb, A. Wehrum. *Journal of the SID*, **2006**, 14(5), 453-459.
- [527] a) S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. Coleman. *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1876-1881. b) Y. Hernández, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. Coleman. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3, 563-568.
- [528] Y. He, Z. Bian, C. Kang, Y. Cheng, L. Gao. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3553-3563.
- [529] N. Kaur, J.-G. Delcros, J. Imran, A. Khaled, M. Chehtane, N. Tschammer, B. Martin, O. Phanstiel IV. *J. Med. Chem.*, **2008**, 51(5), 1393-1401.
- [530] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651-669.
- [531] P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Goetzinger, A. D. Schlueter, J. Sakamoto. *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 287-291.
- [532] R. Bhola, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schluter, B. T. King. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14134-14141.
- [533] E. L. Spitler, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, A. R. Woll, M. R. Giovino, A. Saldivar, W. R. Dichtel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 2623-2627.
- [534] a) H. Kong, D. S. Chung, I.-N. Kang, J.-H. Park, M.-J. Park, I. H. Jung, C. E. Park, H.-K. Shim. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3490-3499. b) J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (1), 173-185. c) Y. Jiang, L. Lu, M. Yang, C. Zhan, Z. Xie, F. Verpoort, S. Xiao. *Polym. Chem.*, **2013**, 4,

- 5612-5620. d) J. Lee, J. W. Chung, J. Jang, D. H. Kim, J.-Il Park, E. Lee, B.-L. Lee, J.-Y. Kim, J. Y. Jung, J. S. Park, B. Koo, Y. W. Jin, D. H. Kim. *Chem. Mater.*, **2013**, 25 (9), 1927-1934.
- [535] a) A. Viterisi, N. F. Montcada, C. V. Kumar, F. Gispert-Guirado, E. Martin, E. Escudero, E. Palomares. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 3536-3542. b) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Körner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(5), 675-680. c) L.-H. Chou, W.-C. Chang, G.-Y. He, Y.-C. Chiu, C.-L. Liu. *React. Funct. Polym.*, **2016**, 108, 130-136.
- [536] L. W. Manning, N. Rawat, C. Lamarche, R. Waterman, R. L. Headrick, M. Furis. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120 (22), 11966-11976.
- [537] R. Banerjee, J. Novák, C. Frank, M. Girleanu, O. Ersen, M. Brinkmann, F. Anger, C. Lorch, J. Dieterle, A. Gerlach, J. Drnec, S. Yu, F. Schreiber. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119 (9), 5225-5237.
- [538] a) R. Drevet, C. Legros, D. Berardan, P. Ribot, D. Dragoë, C. Cannizzo, M. G. Barthes-Labrousse, A. Chausse, M. Andrieux. *Surf. Coat. Technol.*, **2015**, 271, 234-241. b) C.-Y. Tsay, T.-Y. Yan. *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**, 75(1), 142-147.
- [539] C. E. Ashley, D. R. Dunphy, Z. Jiang, E. C. Carnes, Z. Yuan, D. N. Petsev, P. B. Atanassov, O. D. Velev, M. Sprung, J. Wang, D. S. Peabody, C. J. Brinker. *Small*, **2011**, 7, 1043-1050.
- [540] L. Cristofolini. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2014**, 19(3), 228-241.
- [541] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts, **1969**.
- [542] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-1023.
- [543] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne. *Z. Kristallogr.*, **2005**, 220, 567-570.
- [544] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 7892-7895.
- [545] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868.
- [546] E. R. McNellis, J. Meyer, K. Reuter. *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 205414.
- [547] A. L. Spek. *Acta Cryst. Sect. D*, **2009**, 65, 148-155.
- [548] P. Pachfule, S. Kandambeth, A. Mallick, R. Banerjee. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11717-11720.
- [549] Y. Zhu, S. Wan, Y. Jin, W. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(43), 13772-13775.
- [550] D. D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein. *ACS Nano*, **2014**, 8(4), 4042-4052.
- [551] L. H. Xie, M. P. Suh. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 11590-11597.
- [552] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(30), 11478-11481.
- [553] a) S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine, R. Banerjee. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19524-19527. b) P. Pachfule, M. K. Panda, S. Kandambeth, S. M. Shivaprasad, D. D. Diaz, R. Banerjee. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 7944-7952. c) P. Pandey, A. P. Katsoulidis, I. Eryazici, Y. Y. Wu, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4974-4979.

- [554] J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel. *Science*, **2011**, 332, 228-231.
- [555] T. Wu, J. Zhang, C. Zhou, L. Wang, X. Bu, P. Feng. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6111-6113.
- [556] L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A. I. Cooper. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2010**, 132, 132-136.
- [557] D. Hao, J. Zhang, H. Lu, W. Leng, R. Ge, X. Dai, Y. Gao. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1462-1464.
- [558] N. A. A. Zwaneveld, R. M. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(21), 6678-6679.
- [559] J. F. Dienstmaier, A. M. Gigler, A. J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichlmaier, W. M. Heckl, M. Lackinger. *ACS Nano*, **2011**, 5(12), 9737-9745.
- [560] J. F. Dienstmaier, D. D. Medina, M. Dogru, P. Knochel, T. Bein, W. M. Heckl, M. Lackinger. *ACS Nano*, **2012**, 6(8), 7234-7242.
- [561] Y. Jiang, W. Huang, J. Wang, Q. Wu, H. Wang, L. Pan, X. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 8201-8204.
- [562] D. D. Medina, J. M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J. T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(3), 1016-1019.
- [563] a) M. J. Bojdys, T. Hasell, N. Severin, K. E. Jelfs, J. P. Rabe, A. I. Cooper. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11948-11950. b) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6049-6052. c) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8398-8400.
- [564] V. Subramanian. "Inkjet-Based Micromanufacturing" (Eds.: J. P. Korvink, P. J. Smith, D.-Y. Shin), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**, 313-329.
- [565] a) G. Li, B. Zhang, J. Yan, Z. Wang. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 18881-18888. b) G. Li, Z. Wang. *Macromolecules*, **2013**, 46, 3058-3066.
- [566] M. Kathiresan, L. Walder, F. Ye, H. Reuter. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 2188-2192.
- [567] D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, P. J. Pellechia. *Organometallics*, **2006**, 25(3), 743-755.

